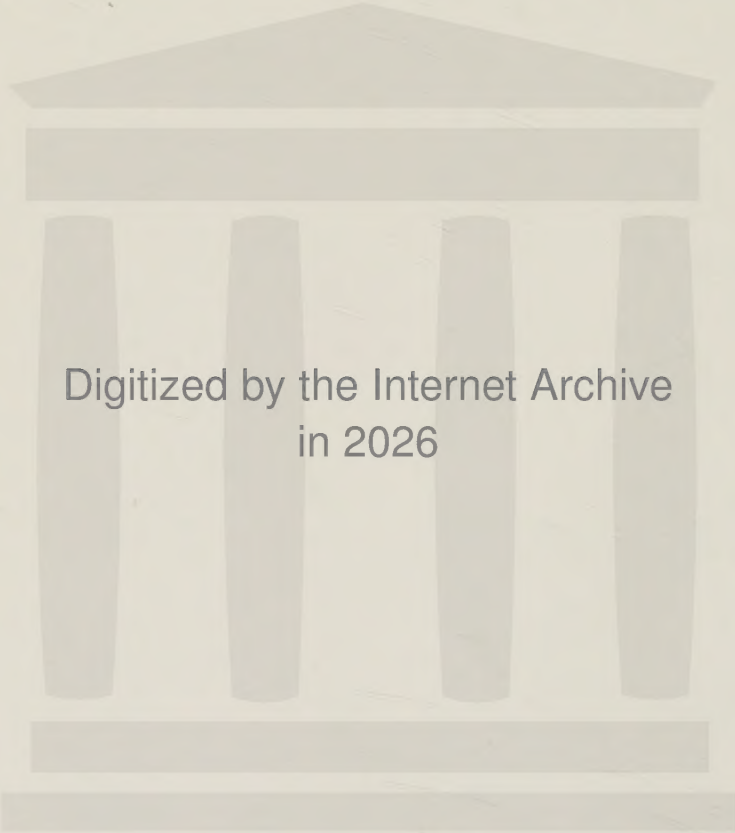


UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG
VON MOLEKÜLEN MIT EINKRISTALL-OBERFLÄCHEN
AN DEN SYSTEMEN
WASSERSTOFF/NICKEL UND STICKOXIDE/GERMANIUM

WOLFGANG VIELHABER

Diss
München
1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554808_0011

Untersuchungen zur Wechselwirkung
von Molekülen mit Einkristall-Oberflächen
an den Systemen
Wasserstoff/Nickel und Stickoxide/Germanium

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Wolfgang Vielhaber

aus Duisburg

Dezember 1985

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Prof. Dr. K. Wandelt

Tag der mündlichen Prüfung: 21.2.1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1981 bis Februar 1985 am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl bin ich für die Anregungen zu dieser Arbeit, sein förderndes Interesse an den Experimenten und seine wertvollen Ratschläge bei der Diskussion der Ergebnisse zu großem Dank verpflichtet.

An dieser Stelle möchte ich weiter allen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Institutes für die gute Arbeitsatmosphäre danken. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Dr. H. Robota für die Unterstützung bei der Durchführung von Experimenten und für viele intensive Diskussionen,

Herrn Dr. J. Segner für die Vorschlägen zur Verbesserung der bestehenden experimentellen Anordnung, für seine Hilfe bei deren Realisierung und für viele klärende Gespräche,

Herrn Dr. M.C. Lin für die Weitergabe seiner Erfahrungen auf dem Gebiet der Laserspektroskopie und die engagierte Mitarbeit am Experiment während seines Gastaufenthalts,

Herrn Dipl.-Phys. A. Mödl für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Laboratmosphäre,

Herrn Dr. J. Rüstig für die tatkräftige Unterstützung während des Umbaus des Molekularstrahls,

Herrn Dipl.-Phys. R. Buchtler für die Überlassung eines Germanium-Kristalls,

Herrn H. Herz für das freundliche Entgegenkommen und für die praktische Hilfe bei der Lösung von Problemen mit der Elektronik

und den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für ihre Hilfsbereitschaft.

Brigitte

und meinen Eltern

1.	Einleitung	1
2.	Molekularstrahl	3
2.1.	Erzeugung und Eigenschaften eines Molekularstrahls	3
2.2.	Charakterisierung der verwendeten Molekularstrahlen	10
2.2.1.	H_2^- , D_2^- , H_2/D_2 -Strahlen	10
2.2.1.1.	Intensität	10
2.2.1.2.	Energieverteilung	11
2.2.2.	NO^- , NO/He -Strahlen	14
2.2.2.1.	Intensität	14
2.2.2.2.	Energieverteilung	15
2.2.3.	NO_2^- , NO_2/He -Strahlen	18
2.2.3.1.	Intensität	18
2.2.3.2.	Energieverteilung	18
2.2.3.3.	Clusterbildung	19
3.	Untersuchungsmethoden	22
3.1.	Streuung und Beugung von Molekularstrahlen	22
3.2.	Relaxationsspektroskopie mit moduliertem Molekularstrahl	25
3.3.	Transientenmethode	28
3.4.	Laserinduzierte Fluoreszenz	30
3.4.1.	Meßmethode	32
3.4.2.	Spektroskopie des NO -Moleküls	34
3.4.3.	Auswertungsverfahren	37
4.	Experimenteller Aufbau	41
4.1.	Gasversorgung	41
4.1.1.	Gaseinleitungssystem	41
4.1.2.	Reinigung der Gase	42
4.1.3.	Gasmischungen	43
4.2.	Strahlteil	44
4.3.	Meßkammer	46

4.4.	Präparation und Halterung der Proben	48
4.4.1.	Nickel	48
4.4.2.	Germanium	50
4.5.	Lasersystem	52
4.6.	LIF-Nachweisoptik	55
4.7.	LIF-Nachweiselektronik	59
5.	Untersuchungen am System Wasserstoff/Nickel	60
5.1.	Streuung von Wasserstoff an Ni(110) und Ni(111)	60
5.2.	Der Haftkoeffizient der dissoziativen Adsorption	70
5.2.1.	Ni(110)	71
5.2.1.1.	Einfluß der Bedeckung	72
5.2.1.2.	Einfluß der Oberflächentemperatur	74
5.2.1.3.	Einfluß der kinetischen Energie	75
5.2.2.	Ni(111)	79
5.2.2.1.	Einfluß der Bedeckung	80
5.2.2.2.	Einfluß der Masse	80
5.2.2.3.	Einfluß der Oberflächentemperatur	83
5.2.2.4.	Einfluß der kinetischen Energie	84
5.2.2.4.1.	Variation des Einfallwinkels	85
5.2.2.4.2.	Variation der Düsentemperatur	89
5.3.	Untersuchung der assoziativen Desorption	90
5.3.1.	Die Winkelverteilung desorbierender Moleküle	90
5.3.1.1.	Ni(110)	91
5.3.1.2.	Ni(111)	93
5.3.2.	Die Kinetik der Desorption von Ni(110)	96

III

5.4.	Untersuchungen zum magnetokatalytischen Effekt	98
5.4.1.	Literaturübersicht	98
5.4.2.	Experimentelle Befunde	99
5.5.	Diskussion	107
5.5.1.	Streuung	107
5.5.2.	Dissoziative Chemisorption	109
5.5.3.	Assoziative Desorption	123
5.5.4.	Abwesenheit eines magnetokatalytischen Effekts	129
6.	Die Wechselwirkung von NO mit einer Germaniumoberfläche	132
6.1.	Streuung von NO an Germanium	133
6.2.	Rotationszustandsverteilung von an Germanium gestreuten NO-Molekülen	137
6.3.	Diskussion	147
7.	Die Wechselwirkung von NO ₂ mit einer Germaniumoberfläche	156
7.1.	Kinetik der Adsorption	157
7.2.	Kinetik der Dissoziation	163
7.3.	Energieverteilung von reaktiv gebildetem NO	167
7.4.	Diskussion	174
8.	Zusammenfassung der Ergebnisse	183
9.	Literaturverzeichnis	190

1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Gasen mit Festkörperoberflächen ist von großer Bedeutung für so unterschiedliche Gebiete wie die heterogene Katalyse, die Korrosion oder die Herstellung von definierten Oberflächen hoher Güte für optische und elektronische Anwendungsbereiche.

Für die Untersuchung grundlegender Fragen dieser Wechselwirkung hat sich die Streuung von Atomen oder Molekülen mit thermischer Energie an Festkörperoberflächen im Ultrahochvakuum als eine äußerst vielseitige Methode erwiesen. Seit Beginn der siebziger Jahre wurden auf dem Gebiet der Präparation von Molekularstrahlen und der Detektion gestreuter Teilchen bezüglich Impuls, kinetischer und innerer Energie große Fortschritte gemacht, womit eine Vielzahl von Untersuchungen unterschiedlicher Aspekte der Wechselwirkung von Gasen mit Festkörperoberflächen ermöglicht wurde:

Die Ergebnisse der elastischen Streuung von leichten Atomen oder Molekülen wie He oder H_2 können zur Ermittlung von Wechselwirkungspotentialen, von Oberflächenstrukturen sowie wegen der extremen Empfindlichkeit für geringe Mengen an adsorbierten Teilchen auch zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen eingesetzt werden. Die Beobachtung inelastischer Streuprozesse und deren quantitative Bestimmung mittels Flugzeitmessungen erlaubt Rückschlüsse auf das Phononenspektrum der Oberfläche. Schließlich können Experimente, die unter dem Begriff der reaktiven Streuung zusammengefaßt werden, zur Klärung des Mechanismus und der Kinetik wichtiger katalytischer Prozesse eingesetzt werden. In Zusammenhang mit solchen Untersuchungen reaktiver Prozesse an Oberflächen sind Fragen zur Dynamik der elementaren Reaktionsschritte, zu Art und Ausmaß eines Energieübertrags an den

Festkörper von fundamentaler Bedeutung. Innerhalb der letzten Jahre ermöglichte es der Einsatz von Methoden wie der Laserinduzierten Fluoreszenz auch die Beteiligung der inneren Freiheitsgrade an der Wechselwirkung mit der Oberfläche zu untersuchen. In zwei Übersichtsartikeln von D'Évelyn und Madix sowie von Barker und Auerbach sind die wichtigsten in jüngster Zeit mit der Molekularstrahlmethode erhaltenen Resultate zusammengefaßt (1,2).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an den Systemen $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Ni}(110)/\text{Ni}(111)$, NO/Ge und NO_2/Ge durchgeführt.

Im Fall der reaktiven Streuung von Wasserstoff an Nickel wurde der Einfluß der Energie des auftreffenden Moleküls auf die Haftwahrscheinlichkeit, die Art des Energieübertrags an den Festkörper, die Frage einer Aktivierungsenergie für die Adsorption und deren Einfluß auf die Winkelverteilung desorbierender Moleküle sowie die dabei auftretenden Unterschiede zwischen der $\text{Ni}(110)$ - und $\text{Ni}(111)$ -Fläche untersucht. Weiterhin wurde die H_2/D_2 -Austauschreaktion im Hinblick auf einen möglichen magnetokatalytischen Effekt der Nickelfläche über einen weiten Temperaturbereich verfolgt.

Im Vordergrund der Messungen am System NO/Ge stand ebenso wie bei der reaktiven Streuung von NO_2 an Germanium unter Bildung von NO die Bestimmung der Rotationszustandsverteilung der NO -Moleküle mittels der Laserinduzierten Fluoreszenz sowie eine damit ermöglichte Charakterisierung des Streuprozesses.

Die Untersuchung der beschriebenen Systeme erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. H.J. Robota, Dr. M.C. Lin, Dipl. Phys. A. Mödl und Dr. J. Segner.

2. Molekularstrahl

2.1. Erzeugung und Charakterisierung von Molekularstrahlen

1911 berichtet Dunoyer (3) über die ersten erfolgreichen Versuche mit einem Molekularstrahl. Er setzte eine effusive Quelle von Natrium-Dampf ein, um die gradlinige Fortbewegung der Teilchen, ungestört durch turbulente Strömung, nachzuweisen. Die Bedingungen einer solchen effusiven Quelle werden durch die Knudsenzahl Kn charakterisiert:

$$Kn = \frac{\lambda}{D} \quad /1/$$

mit der mittleren freien Weglänge λ der Teilchen in der Quelle und dem Durchmesser D der Öffnung, durch die die Teilchen effundieren können. In Abb. 1 ist der schematische Aufbau dargestellt. Der eigentliche Molekularstrahl wird in diesem Fall durch mehrfache Kollimation der nach dem Kosinusetz (4) ausströmenden Teilchen mit Blenden gebildet. Durch die wichtige Bedingung $Kn \gg 1$ ist festgelegt, daß es zur Ausbildung einer freien molekularen Strömung im Gegensatz zu einer kontinuierlichen kommt. Wegen der daher niedrig zu haltenden Quelldrücke liefert eine solche effusive Quelle Molekularstrahlen mit nur geringer Intensität.

Der Vorteil der Anordnung liegt in der guten theoretischen Beschreibbarkeit der Strahleigenschaften. Die Teilchen im Strahl besitzen eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Geschwindigkeit. Sie ist durch

$$N(c) = \frac{1}{2} (m/k_B T_g)^2 c^3 \exp(-mc^2/2k_B T_g) \quad /2/$$

gegeben (4) und in Abb. 2 für D_2 bei 298 K dargestellt.

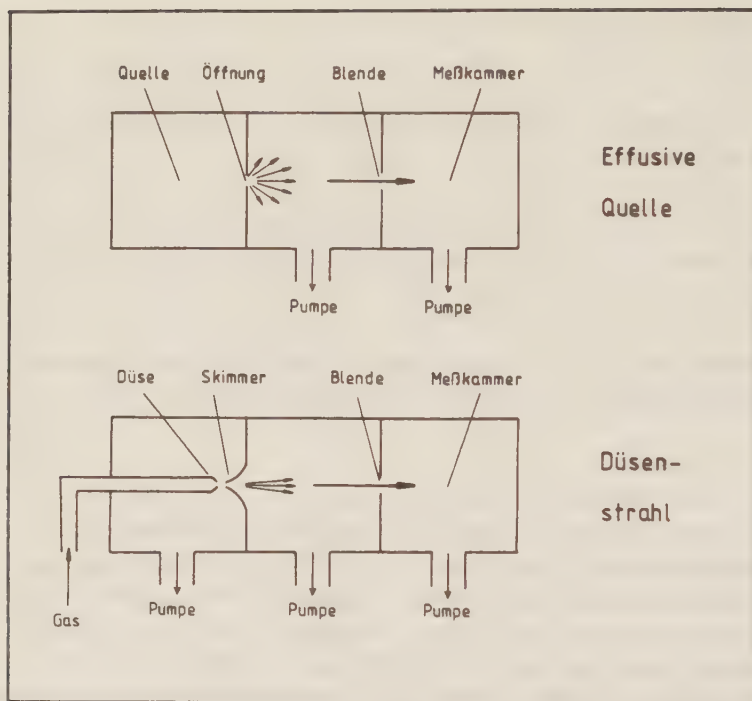


Abb. 1 Schematische Darstellung einer effusiven Quelle und eines Düsenstrahles

Eine Einengung der Geschwindigkeitsverteilung ist mit Geschwindigkeitsselektoren (5) möglich, führt jedoch zu einer weiteren Verminderung der Intensität. Die Besetzung der inneren Freiheitsgrade ist thermisch und durch die Temperatur der Quelle, die daher auch als Ofen bezeichnet wird, bestimmt. Zugleich ist damit auch eine obere Grenze für die erreichbare kinetische Energie eines effusiven Molekularstrahles festgelegt. Sie liegt bei etwa 1 eV.

Die Möglichkeit, um mehrere Größenordnungen höhere Strahlintensitäten zu erreichen, bietet das Konzept eines Düsen-

strahles. Kantrowitz und Grey (6) schlugen einen solchen Aufbau im Jahre 1951 vor. Becker und Bier (7) konnten dann auch experimentell zeigen, daß durch den Übergang von der freien molekularen Strömung zur kontinuierlichen Strömung bei einer Düsenexpansion erheblich höhere Intensitäten erreicht werden können. Der schematische Aufbau eines solchen Düsenstrahles ist ebenfalls in Abb. 1 gezeigt. Das Gas wird von hohem Druck ($Kn \ll 1$, $p_v \approx 1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ Pa (1-10 bar)) durch eine kleine Öffnung ($\varnothing \approx 10-500$ μm) in ein Vakuum ($p < 0.1$ Pa ($1 \cdot 10^{-3}$ torr)) entspannt.

Bei einer solchen Expansion kommt es wegen der großen Anzahl von Stößen während der Expansion zu einer Umwandlung der statistischen thermischen Bewegung der Teilchen in der Düse in eine gerichtete Bewegung. Diese Zunahme an gerichteter Translation wird durch die bei der Düsenexpansion freigesetzte Enthalpie möglich. Damit ist bei Molekülen auch eine

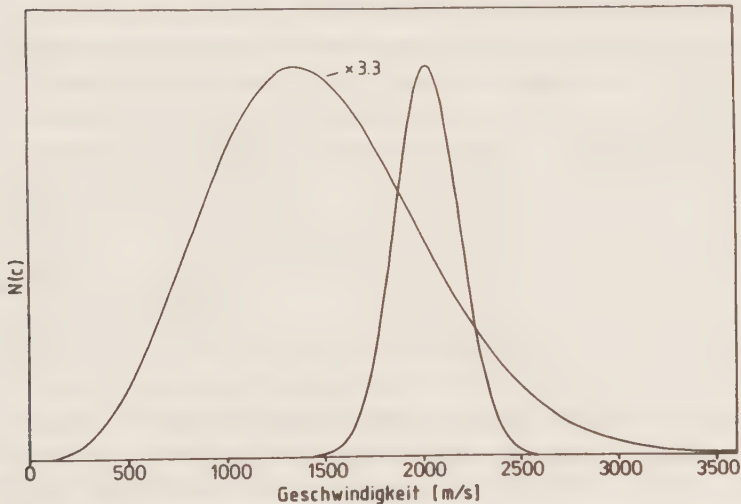


Abb. 2 Geschwindigkeitsverteilungen eines effusiven Molekularstrahls ($M=0$) und eines Düsenstrahles ($M=9.5$)

Abkühlung der inneren Freiheitsgrade verbunden. Wegen der Abnahme der Dichte des ausströmenden Gases erfolgt kurz hinter der Düse ($\Delta x \approx 10^2 \cdot D$) der Übergang zu einer freien molekularen Strömung (8). Somit wird eine bis zu diesem Punkt erreichte Verteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade beziehungsweise auf die Translation eingefroren.

Durch einen Skimmer (Abschäler) wird der eigentliche Molekularstrahl vom größten Teil des bei der Düsenexpansion anfallenden Restgases abgetrennt. Der Strahl gelangt dann über weitere Pumpstufen, die als eine Art Puffer den Übergang in ein Ultrahochvakuum ermöglichen, in die Meßkammer.

Wie im Fall der effusiven Quelle kann auch hier die kinetische Energie durch Veränderung der Düsens Temperatur beeinflusst werden. Von größerer Bedeutung ist jedoch wegen des kontinuierlichen Flusses die Möglichkeit ein Gasgemisch zu expandieren. Dabei werden die schwereren Gasteilchen durch das leichtere Gas auf einer höheren Geschwindigkeit beschleunigt. Außerdem kommt es zu einer Anreicherung des schwereren Gases auf der Strahlachse. In solchen "geseedeten" Düsenstrahlen besitzen bei einer ausreichend großen Stoßzahl während der Expansion beide Gasarten danach gleiche Geschwindigkeit. Mit dieser Technik lassen sich heute kinetische Energien bis etwa 10 eV (8) erreichen.

Die hohe Intensität, die Abkühlung der inneren Freiheitsgrade, die gerichtete Teilchenbewegung mit hoher kinetischer Energie und die im Idealfall außerordentlich enge Geschwindigkeitsverteilung stellen die großen Vorteile der Düsenexpansion dar. Diese Eigenschaften eines Düsenstrahles lassen sich jedoch nur schwer berechnen und eine experimentelle Bestimmung ist zum Teil sehr aufwendig. Ein weiteres Problem stellt die mögliche Kondensation des Gases während der Düsenentspannung dar, worauf an einer anderen Stelle (Kap. 2.2.3.3.) noch näher eingegangen wird.

Experimentelle Daten über verschiedene Aspekte der Düsenexpansion stehen heute zwar in zunehmendem Maße zur Verfügung, bei der Vielzahl von Parametern ist jedoch eine einfache Übernahme der Ergebnisse nicht möglich. So ist der Punkt des Einfrierens der Strahleigenschaften abhängig von der Gasart, von Temperatur und Druck in der Düse sowie von Größe und Form der Düsenöffnung. Die erreichbaren Werte für die kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$, Vibrationsenergie $\langle E_{\text{vib}} \rangle$, Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ und ungerichteter Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ hängen bei geseedeten Strahlen zusätzlich noch empfindlich von dem Mischungsverhältnis ab. Die resultierenden Grenzwerte für die oben erwähnten Energien sind wiederum wegen der unterschiedlichen Relaxationsraten nicht identisch. Das Einfrieren der Vibrationstemperatur T_{vib} , der Rotationstemperatur T_{rot} und der Translationstemperatur T_{trans} erfolgt gewöhnlich in der Reihenfolge $T_D > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{trans}}$ (8,9).

Zur Charakterisierung eines Molekularstrahls wird oft die sogenannte Machzahl M beziehungsweise das Geschwindigkeitsverhältnis S herangezogen (10,11). Es gilt:

$$M = \left(\frac{\mu^2}{\gamma k_B T_{\text{trans}}} \right)^{1/2} \quad /3/$$

und

$$S = \left(\frac{\mu^2}{2k_B T_{\text{trans}}} \right)^{1/2} \quad /4/$$

mit

u	Strömungsgeschwindigkeit des Strahls
$\gamma = C_p/C_v$	Adiabatenexponent
k_B	Boltzmannkonstante
T_{trans}	Temperatur zur Charakterisierung der ungerichteten Translationsbewegung im Strahl

Da die Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur T durch

$$u_s = (\gamma k_B T / m)^{1/2} \quad /5/$$

gegeben ist, stellt die Machzahl das Verhältnis der Geschwindigkeit im Strahl zur lokalen Schallgeschwindigkeit dar. Sie ist ebenso wie S ein Maß für die Monochromasie der Geschwindigkeitsverteilung im Strahl. Da die mittels einer Düsenexpansion gebildeten Teilchenstrahlen eine Machzahl $M \gg 1$ besitzen, werden sie oft auch als Überschallstrahlen bezeichnet.

Im Idealfall einer isentropen adiabatischen Expansion kann man für die Umwandlung der Enthalpie ΔH in gerichtete Translation schreiben:

$$\Delta H = C_p T_D = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R T_D = \frac{1}{2} m v^2 = \langle E_{kin} \rangle \quad /6/$$

T_D	Temperatur der Düse
C_p	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
R	molare Gaskonstante
v	Geschwindigkeit des Düsenstrahles
$\langle E_{kin} \rangle$	mittlere kinetische Energie

Da es bei der Düsenexpansion nicht zu einer vollständigen Energieumverteilung kommt, sondern vielmehr die Energiewerte nach einer bestimmten Expansionszeit eingefroren werden, muß man vollständiger schreiben:

$$\Delta H = \langle E_{vib} \rangle + \langle E_{rot} \rangle + \langle E_{el} \rangle + \langle E_{trans} \rangle + \langle E_{kin} \rangle \quad /7/$$

wobei $\langle E_{el} \rangle$ für eine mögliche elektronische Anregung der Strahlteilchen stehen soll.

Zur Berechnung einer kinetischen Energie für die Teilchen ist daher die Kenntnis von $\langle E_{\text{vib}} \rangle$, $\langle E_{\text{rot}} \rangle$, $\langle E_{\text{el}} \rangle$ und $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ nötig. Anderson und Fenn (12,13) haben eine Näherungsformel für die Translationstemperatur T_{trans} entwickelt, die durch Flugzeitmessungen bestätigt werden konnte:

$$T_{\text{trans}} = T_D \left(1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1) \left(-\frac{D}{\lambda}\right)^{2(\gamma - 1)/\gamma}\right)^{-1} \quad /8/$$

mit

T_D	Temperatur der Düse
D	Durchmesser der Düse
γ	Adiabatenexponent
λ	mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Düse

Die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Ausdrücke auch auf die Expansion von Gasgemischen ist ebenfalls in der Literatur (10,4) dokumentiert. In diesem Fall verwendet man konzentrationsgewichtete Werte für Masse und spezifische Wärmen.

Sowohl die Bestimmung der Translationsenergie nach Gleichung /8/ als auch die Berechnung der kinetischen Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ nach Gleichung /7/ stellen nur Näherungsverfahren dar und gehen von idealisierten Verhältnissen aus. Exakte Werte für die Geschwindigkeitsverteilung in Molekularstrahlen können nur Flugzeitmessungen liefern (12,14).

2.2. Charakterisierung der verwendeten Molekularstrahlen

2.2.1. H_2 -, D_2 -, H_2/D_2 -Strahlen

2.2.1.1. Intensität

Wasserstoff und Deuterium wurden in der bestehenden experimentellen Anordnung bei Drücken von $2.7 \cdot 10^4$ - $6.7 \cdot 10^4$ Pa (200-500 torr) expandiert. Zur Bestimmung der Strahlintensität wurde eine Ni(110)-Fläche ($T_s=120$ K) dem Molekularstrahl für sehr kurze Zeit (≤ 1 sec) ausgesetzt. Bei dieser Oberflächentemperatur T_s desorbiert kein Wasserstoff. Anschließend konnte mit einem thermischen Desorptionsspektrum durch Vergleich mit der Sättigungsbedeckung die relative Bedeckung bestimmt werden. In der Literatur (15) wird dieser Sättigungsbedeckung ein absoluter Wert von 1.5 Monolagen ($1ML = 1.14 \cdot 10^{15}$ Atome cm^{-2}) zugeordnet. Nach

$$\frac{d\theta}{dt} = s I_0 \quad /9/$$

- θ Bedeckung (Atome $\cdot cm^{-2}$)
- t Zeitdauer der Adsorption
- s Haftkoeffizient
- I_0 Strahlintensität (Atome $\cdot cm^{-2} s^{-1}$)

kann dann die Strahlintensität mit dem aus der Literatur übernommenen Anfangshaftkoeffizienten $s_0=0.96$ (16) berechnet werden. Sie liegt bei den durchgeführten Messungen im Bereich von $5 \cdot 10^{13}$ - $1 \cdot 10^{15}$ D_2 $cm^{-2} s^{-1}$ ($= 6.7 \cdot 10^{-6}$ - $1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ torr) N_2 -Äquivalentdruck).

2.2.1.2. Energieverteilung

Pollard et al. (17) konnten zeigen, daß sich die Rotationsverteilung von Wasserstoff unter den vorliegenden Expansionsbedingungen nur wenig ändert. Da auch die Vibration bei Düsentemperaturen von 120-298 K keinen Beitrag zur Enthalpieänderung des Gases liefern kann ($E(v=0 \rightarrow v=1) = 515 \text{ meV}$ für H_2 , 370 meV für D_2 (18)), wird in Gleichung /6/ der Adiabatenexponent $\gamma=5/3$ gesetzt. Die nach der Expansion im Molekularstrahl verbliebene ungerichtete Translationsbewegung kann über Gleichung /8/ berechnet werden. Mit einem Stoßquerschnitt $\sigma=0.293 \text{ nm}$ (19), $T_D=298 \text{ K}$ und $p_v = 2.7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (200 torr) ergibt sich für $T_{\text{trans}} = 13 \text{ K}$. Mit diesem Wert und mit der Annahme einer etwa 10%-igen Übertragung von $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ in $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ (17) besitzen nach Gleichung /7/ die Teilchen im Strahl eine kinetische Energie von 65 meV .

Um D_2 -Strahlen hoher kinetischer Energie zu erhalten, wurde die Technik der "geseedeten" Düsenstrahlen eingesetzt. Dazu wurden Gasgemische von H_2 und D_2 expandiert. Die dabei erreichten Energien sind zusammen mit weiteren relevanten Daten der eingesetzten Wasserstoff-Strahlen in Tabelle 1 zusammengefaßt. Man sieht, daß beide Gasarten in diesen Gemischen die gleiche Geschwindigkeit besitzen. In Abb. 2 ist die Geschwindigkeitsverteilung eines H_2/D_2 -Strahles (1:1) mit einer Machzahl $M=9.5$ für D_2 gezeigt.

Eine Überprüfung der durchgeführten Berechnungen war mit Beugungsmessungen möglich: Aus Abb. 3 ist die Übereinstimmung der experimentell bestimmten und der berechneten Lagen der Beugungsmaxima ersichtlich. Auf die genauen Bedingungen dieser Messungen wird an einer anderen Stelle (Kap. 5.1.) eingegangen.

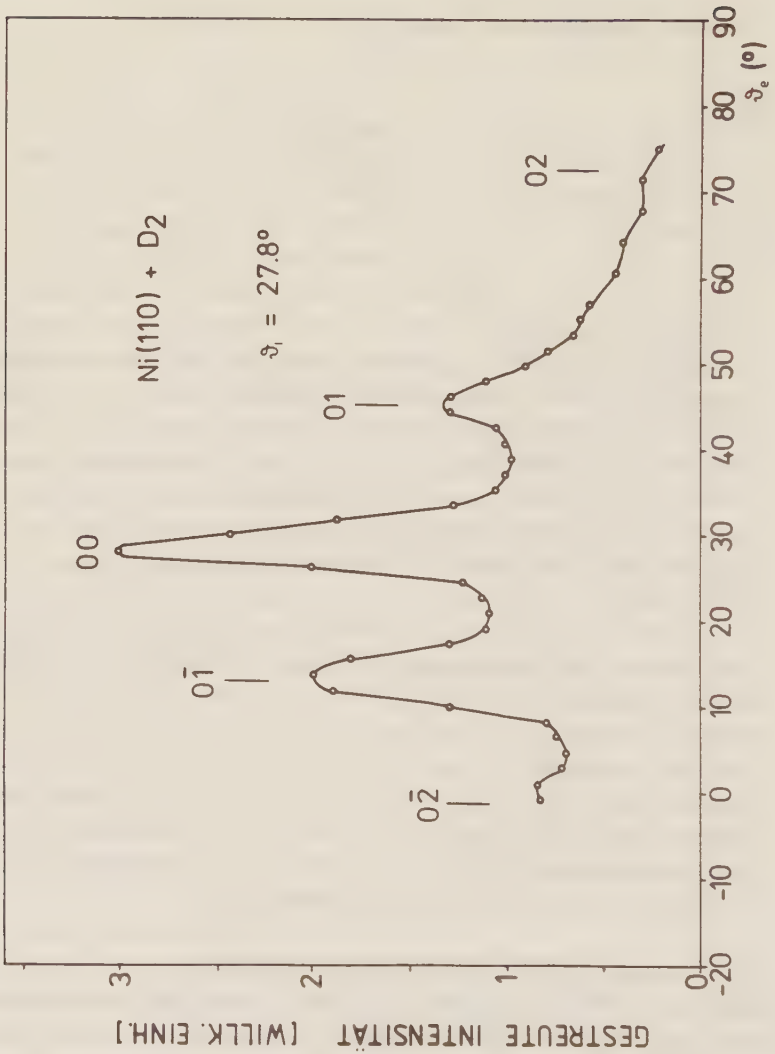


Abb. 3 Winkelverteilung von D_2 gestreut an Ni(110) in $\langle 001 \rangle$ -Richtung; $\theta_i = 27.8^\circ$, $T_s = 370$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 28$ meV, $T_D = 125$ K
Oberflächenperiodizität $d = 352$ pm

Gas		T_D (K)	$\langle E_{kin} \rangle$ (meV)	M	S	v_{strahl} (ms ⁻¹)	$\Delta v/v$ (%)	T_{trans} (K)
H ₂		298	65	8.3	7.6	2504	21	13.0
D ₂		298	65	8.3	7.6	1771	21	13.0
H ₂		125	28	11.9	10.9	1643	15	2.8
D ₂		125	28	11.9	10.9	1162	15	2.8
H ₂ /D ₂	1:1	298	43	6.7	6.1	2025	26	13.0 1)
H ₂ /D ₂	1:1	298	85	9.5	8.7	2025	19	13.0 2)
H ₂ /D ₂	9:1	298	120	11.3	10.4	2406	16	13.0 2)

1) : Die angegebenen Werte beziehen sich auf H₂

2) : Die angegebenen Werte beziehen sich auf D₂

Tabelle 1 Daten zu den verwendeten Wasserstoff-Molekularstrahlen

Gas		T_D (K)	$\langle E_{kin} \rangle$ (meV)	M	p_v (Pa)	$\langle E_{rot} \rangle$ (meV)	T_{trans} (K)
NO		298	86	6.5	66500	4.7	32
NO		350	100	6.2	66500	6 1)	41
NO		830	215	4.8	66500	18 1)	147
NO/He	1:4	298	225	13.6	66500	3.4	20 2)
NO/He	1:9	900	820	15.3	66500	16.6	58 2)

1) : Abgeschätzte Werte

2) : Die angegebenen Werte beziehen sich auf NO

Tabelle 2 Daten zu den verwendeten NO-Molekularstrahlen

2.2.2. NO-, NO/He-Strahlen

2.2.2.1. Intensität

Die Strahlintensität I wurde nach einem von D'Anna et. al. 1979 (20) vorgeschlagenen Verfahren abgeschätzt. Dabei werden sämtliche Pumpen in der UHV-Meßkammer ausgeschaltet und nach dem Öffnen der Klappe (-6-, Abb. 14, Kap. 4) im Strahl wird der Druckanstieg in Funktion der Zeit gemessen. Mit der Annahme, daß die Adsorption der Gasmoleküle an Wänden und Filamenten in der Kammer proportional zur Teilchendichte N ist mit einem Faktor α , kann man schreiben:

$$\frac{dN}{dt} = I - \alpha N \quad /10/$$

mit der Lösung

$$N(t) = \frac{I}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t}) \quad /11/$$

und für den Druck

$$P(t) = P_{\infty}(1 - e^{-\alpha t}) \quad /12/$$

mit

$$P_{\infty} = \frac{k_B T}{V\alpha} \cdot I \quad /13/$$

Mit dem bekannten Kammervolumen V von 200 l und dem Durchmesser der Blende (-11-, Abb. 14) kann danach die Strahlintensität bestimmt werden. Sie beträgt bei einem Vordruck von $6.7 \cdot 10^4$ Pa (500 torr) $2 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

2.2.2.2. Energieverteilung

Die in den eingesetzten NO- bzw. NO/He-Strahlen verbliebene Rotationsenergie konnte mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz (Kap. 3.4.) bestimmt werden. Ein solches LIF-Spektrum eines NO/He-1:9-Gemisches bei $T_D=900$ K ist in Abb. 4 gezeigt. Aus der logarithmischen Auftragung in Abb. 5 ergibt sich eine Rotationstemperatur von 123 K für $E_{\text{int}} < 300 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist im Vergleich mit anderen Messungen - siehe Tabelle 2 - relativ hoch, was auf die sehr hohe Düsentemperatur zurückgeführt werden kann. In Abb. 5 ist eine deutliche Überbesetzung hoher Rotationszustände ersichtlich. Dies zeigt, daß die Zahl der intermolekularen Stöße während der Düsenexpansion für die Relaxation dieser höherenergetischen Zustände nicht ausreichte. Ein solches Verhalten ist auch von der Expansion anderer Gase wie CO (21) oder I_2 (22) bekannt und konnte vor kurzem in einer Untersuchung von Zacharias (23) an geseedeten NO-Strahlen auch quantitativ erfaßt werden. Im Fall der in Abb. 5 wiedergegebenen Messung befinden sich zwar nur etwa 11% der Moleküle in solchen hohen Rotationszuständen, sie tragen jedoch mit 50% zur mittleren Rotationsenergie bei.

Die Besetzung des ersten vibrationsmäßig angeregten Zustandes beträgt bei Raumtemperatur nur etwa $1 \cdot 10^{-2} \%$, während bei $T_D=900$ K $\langle E_{\text{vib}} \rangle \approx 91 \text{ cm}^{-1}$ ist. Zacharias (23) konnte zeigen, daß es bei den vorliegenden Expansionsbedingungen kaum zu einer Vibrationsabkühlung kommt. Während also $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ für die Berechnung der kinetischen Energie der NO-Moleküle vernachlässigt werden kann, zeigt Abb. 5, daß es zu einer effektiven Abkühlung der elektronischen Energie $\langle E_{\text{el}} \rangle$ (Kap. 3.4.2.) kommt. Mit der Annahme $T_{\text{el}} = T_{\text{rot}}$ und einer Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von 123.18 (24) können die Beträge von $\langle E_{\text{el}} \rangle$ vor (v) und nach (n) der Expansion berücksichtigt werden.

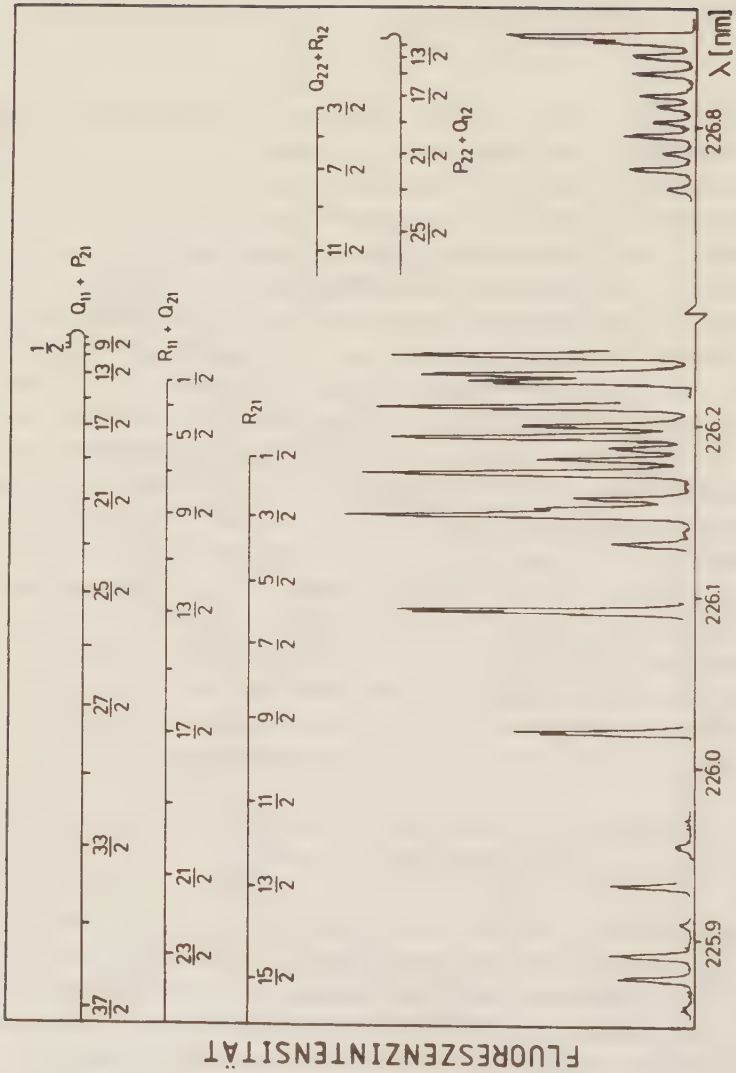


Abb. 4 Ausschnitte aus einem Laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO-Molekülen in einem Molekularstrahl nach der Düsenexpansion; $T_D = 900$ K

Mit $\gamma=7/5$ und einer nach Gleichung /8/ abgeschätzten Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ kann dann nach

$$\Delta H + \langle E_{\text{el}} \rangle_v = \langle E_{\text{vib}} \rangle + \langle E_{\text{rot}} \rangle + \langle E_{\text{el}} \rangle_n + \langle E_{\text{trans}} \rangle + \langle E_{\text{kin}} \rangle \quad /14/$$

die kinetische Energie der NO-Moleküle in den Düsenstrahlen erhalten werden.

Für die mit Helium geseedeten NO-Strahlen wurde nach

$$\gamma = \frac{(1-k)C_p(\text{He}) + kC_p(\text{NO})}{(1-k)C_v(\text{He}) + kC_v(\text{NO})} \quad /15/$$

k Molenbruch für NO

der konzentrationsgewichtete Adiabatenexponent gebildet. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Größen der eingesetzten NO-Strahlen angegeben.

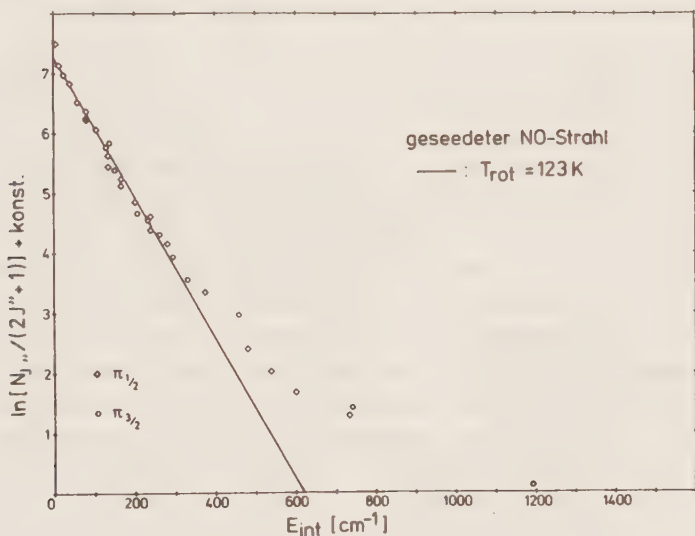


Abb. 5 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gemessen im Molekularstrahl nach der Düsenexpansion; $T_D=900 \text{ K}$; Regressionsgeraden: $E_{\text{int}} < 300 \text{ cm}^{-1}$

2.2.3. NO_2^- , NO_2/He -Strahlen

2.2.3.1. Intensität

In einer früheren Arbeit (25) an einer ähnlichen experimentellen Anordnung konnte die NO_2 -Strahlintensität nach der unter 3.3. beschriebenen Transientenmethode sehr genau bestimmt werden. Auf Grund des nun verkürzten Düsen-Proben-Abstandes ergibt sich für einen Düsenvordruck von $p_v = 6.7 \cdot 10^4$ Pa (500 torr) $I_0 = 1 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Das Mischen von NO_2 mit Helium führt zu einer Anreicherung von NO_2 auf der Strahlachse und schafft zudem die Möglichkeit, bei höheren Drücken zu arbeiten. Mit einer 1:3- $(\text{NO}_2:\text{He})$ -Mischung und $p_v = 3.3 \cdot 10^5$ Pa (2500 torr) konnte so die Intensität um den Faktor 1.7 gesteigert werden.

2.2.3.2. Energieverteilung

Zur Relaxation der inneren Freiheitsgrade von NO_2 -Molekülen bei einer Düsenexpansion sind nur wenige Untersuchungen (26,27) gemacht worden. Ein Vergleich der Daten wird noch dadurch erschwert, daß diese Experimente mit stark verdünnten (0.7-5%) Gasgemischen durchgeführt wurden. Danach wird für die Rotationstemperatur ein ähnlicher Wert wie für NO angenommen und die Vibration wieder vernachlässigt. Nach Abschätzungen wie oben ausgeführt ergeben sich die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte für die kinetische Energie.

Gas		T_D (K)	$\langle E_{kin} \rangle$ (meV)	p_v (Pa)
NO_2		410	125	106400
NO_2		470	140	106400
NO_2/He	1:3	455	330	333000 1)
NO_2/He	1:3	670	490	333000 1)

1) : Die angegebenen Werte beziehen sich auf NO_2

Tabelle 3 Daten zu den verwendeten NO_2 -Molekularstrahlen

2.2.3.3. Clusterbildung

Seit der Beobachtung Beckers und Henkes (28) im Jahre 1956 ist bekannt, daß bei der Düsenexpansion eine Kondensation des Gases auftreten kann (29). Ursache dieser Clusterbildung sind zwischenmolekulare Kräfte wie die van der Waals-Wechselwirkung oder auch Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Während dieses Phänomen auf der einen Seite in den letzten Jahren verstärkt auf Interesse sowohl der Experimentatoren als auch der Theoretiker stieß (30), stellt es für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen einen unerwünschten Effekt dar. So erschwert eine Clusterbildung die Charakterisierung des Molekularstrahles: Da die Cluster in einem Massenspektrometer bei der Elektronenstoßionisation sehr leicht zerfallen können, ist die genaue Zusammensetzung des Strahles unbekannt. Die Aggregation der Teilchen kann zu einer Wiederaufheizung bereits abgekühlter innerer Freiheitsgrade führen. Schließlich kommt es unter Umständen zu einer Verringerung der Strahlintensität.

Die Bildung von H_2 - und auch von NO-Clustern (31) unter den sehr milden Expansionsbedingungen dieser Untersuchungen kann ausgeschlossen werden. Jedoch weisen schon 1963 Greene und Milne (32) daraufhin, daß es auch bei niedrigen Drücken bei der Expansion zu einer Kondensation von Gasen wie NO_2 kommen kann. Die Polymerisation von NO_2 in Düsenstrahlen bis zu einer nachweisbaren Masse von $(NO_2)_5$ ist in der Literatur (33) beschrieben worden.

NO_2 liegt bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit seinem Dimeren N



Um die NO_2 -Konzentration in der Düse zu erhöhen, kann man nun sowohl den Vordruck herabsetzen als auch die Düsentemperatur erhöhen. In Abb. 6 sind die mit dem Quadrupolmassenspektrometer im direkten Strahl gemessene Intensität I bei der Masse $m/e=92$ sowie das Intensitätsverhältnis I_{46}/I_{30} gegen die Düsentemperatur aufgetragen. Man erkennt, daß ab einer Temperatur von 400 K im NO_2 -Düsenstrahl ein Verhältnis $I_{46}/I_{30} \approx 0.35$ gemessen wird. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem für reines NO_2 gemessenen Verhältnis $I_{46}/I_{30} = 0.37$ (35)). Die geringe Abweichung vom Literaturwert kann mit der Abhängigkeit der Transmission von der Masse in einem Quadrupolmassenspektrometer (36) erklärt werden. Die Düsentemperatur wurde daher bei Messungen mit NO_2 -Strahlen auf $T_D > 400$ K festgelegt. Eine Dissoziation von NO_2 nach



die in diesem Temperaturbereich einsetzt (37), war bei Experimenten mit NO_2 -Strahlen, bei denen NO nachgewiesen wurde, noch vernachlässigbar, wie durch die Kontrolle des oben erwähnten Massenverhältnisses im Strahl nachgewiesen wurde.

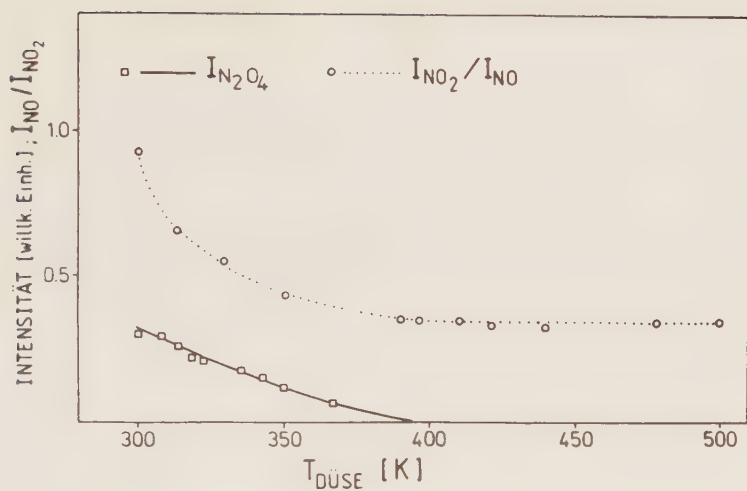


Abb. 6 Abhängigkeit der mit dem QMS gemessenen Intensität bei Masse 92 (N_2O_4) sowie des Intensitätsverhältnisses I_{46}/I_{30} ($I_{\text{NO}_2}/I_{\text{NO}}$) von der Düsentemperatur

3. Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel soll eine Beschreibung der wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Untersuchungsmethoden gegeben werden. Mehrere Methoden, wie die Augerelektronenspektroskopie -AES- (38), die Beugung niederenergetischer Elektronen -LEED- (39) und die thermische Desorptionsspektroskopie -TDS- (40) sind in der Literatur ausführlich dargestellt und werden an dieser Stelle nicht erläutert.

3.1. Streuung und Beugung von Molekularstrahlen

Bei der Streuung von Molekularstrahlen an Oberflächen können im wesentlichen drei Kanäle unterschieden werden:

- elastische Streuung
- direkt-inelastische Streuung
- Haftung mit anschließender Desorption

Welche dieser Streukanäle, die sich zum Teil weiter aufteilen lassen und auch nebeneinander auftreten können, experimentell beobachtet werden, ist abhängig von einer Vielzahl von Parametern: von der Art und Masse des auftreffenden Teilchens, von seiner kinetischen und inneren Energie, vom Auftreffwinkel, von Art und Beschaffenheit der Oberfläche sowie von deren Temperatur (2,41). An dieser Stelle sollen die für die einzelnen Streukanäle charakteristischen Kriterien, sowie deren experimenteller Nachweis erläutert werden. Bezüglich einer ausführlicheren Behandlung der einzelnen Streuprozesse und der experimentellen Vorgehensweise wird auf die nachfolgenden Kapitel beziehungsweise auf die Literatur verwiesen.

Bei der Streuung leichter Atome oder Moleküle wie He oder H_2 , HD und D_2 wird in vielen Fällen eine elastische Streuung beobachtet (Kap. 4.4.1., 5.1.). Definitionsgemäß kommt es dabei weder zu einem Energieaustausch mit der Oberfläche noch zu einer Energieumverteilung innerhalb des auftreffenden Moleküls. In der Winkelverteilung ist diese Art der Wechselwirkung gekennzeichnet durch eine spekulär gerichtete Streuung, deren Winkeldivergenz durch die des einfallenden Strahls bestimmt ist. Neben dieser spekulären Streuung können im Falle einer ausreichend starken Korrugation der Oberfläche und einer mit der Wellenlänge des Molekularstrahls vergleichbaren Weite des solchermaßen gebildeten zweidimensionalen Gitters auf Grund einer Änderung des Impulses parallel zur Oberfläche diskrete Beugungsintensitäten beobachtet werden.

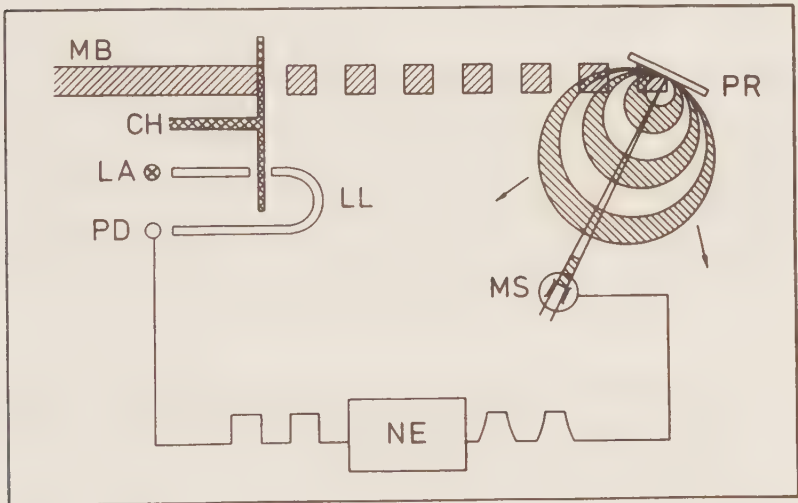
Wesentliches Merkmal der direkt-inelastischen Streuung ist der damit verbundene Energieaustausch. Erfolgt dieser nur innerhalb des auftreffenden Moleküls, beispielsweise zwischen der Translations- und der Rotationsenergie, so können in der Winkelverteilung der gestreuten Teilchen wiederum diskrete Strukturen beobachtet werden (42,43). Weitaus häufiger jedoch kommt es zu einem Energieaustausch mit der Oberfläche durch An- oder Abregung von Phononen oder durch elektronische Prozesse (Kap. 5.1. und dort angegebene Referenzen). Im Unterschied zum Kanal der Haftung mit anschließender Desorption ist bei der direkt-inelastischen Streuung die Energie des gestreuten Teilchens abhängig von der des einfallenden Strahls. Entsprechende Untersuchungen wurden sowohl bezüglich der kinetischen Energie als auch der inneren Energien im Falle von Molekülen durchgeführt (Kap. 6 und dort angegebene Referenzen). Mit zunehmender Inelastizität zeigt sich in der Winkelverteilung ein Übergang von einer, im Vergleich zur elastischen Streuung, keulenartig verbreiterten Intensität, die von der spekulären Richtung sowohl sub- als auch supraspekulär abweichen kann, zu einer

rein diffusen, durch eine Kosinus-Verteilung beschreibbaren Streuung. Für eine korrekte Zuordnung des Streuprozesses ist daher neben der Messung der Winkelverteilung auch eine Registrierung der Geschwindigkeitsverteilung und der Besetzung innerer Energiezustände erforderlich. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Verweilzeit in Oberflächennähe (Kap. 3.2.). Diese Zeit kann im Falle der elastischen und direkt-inelastischen Streuung zu $\tau < 10^{-11}$ s abgeschätzt werden (44).

Unter dem Begriff der Haftung mit anschließender Desorption sind die beiden Adsorptionsprozesse der Physisorption und Chemisorption zusammengefaßt. Auf Grund einer ausreichend langen Verweilzeit ($\tau > 10^{-11}$ s) ist dabei die Winkelbeziehungsweise Energieverteilung der gestreuten Teilchen von der Energie des einfallenden Molekularstrahls unabhängig. Damit ist jedoch nicht zwangsläufig eine vollständige Akkommodation an die Energie des Festkörpers verbunden. Abweichungen von der in einem solchen Fall zu erwartenden, durch die Oberflächentemperatur bestimmten Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell-Boltzmann und von einer Kosinusverteilung der desorbierenden Teilchen ist bei einer Vielzahl von Systemen, überwiegend bei assoziativ desorbierenden Molekülen (Kap. 5.3.1. und dort angegebene Referenzen), aber auch bei der Desorption von Argon von einer Pt(111)-Fläche (45) beobachtet worden. Innerhalb der letzten Jahre konnte zudem in einigen Fällen auch eine teilweise Nichtakkommodation innerer Freiheitsgrade bei der Desorption von Molekülen experimentell nachgewiesen werden (Kap. 6., 7. und dort angegebene Referenzen).

3.2. Relaxationsspektroskopie mit moduliertem Molekularstrahl

Die Relaxationsspektroskopie mit moduliertem Molekularstrahl (46,47) wird eingesetzt um Informationen über Kinetik und Mechanismus von Oberflächenprozessen beziehungsweise deren elementare Schritte zu erhalten: zum Beispiel bezüglich Diffusion (48), chemischer Reaktion (49) oder Desorption (50). Weiterhin ist diese Technik der Strahlmodulation von großer Bedeutung wegen der damit erreichbaren



Mb	Molekularstrahl	LL	Lichtleiter
CH	Chopper	PR	Probe
LA	Lampe	MS	Massenspektrometer
PD	Photodioade	NE	Nachweiselektronik

Abb. 7 Schematische Darstellung des Meßablaufs bei der Relaxationsspektroskopie mit einem modulierten Molekularstrahl

Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses um etwa einen Faktor 10^2 (1).

In Abb. 7 ist der Meßablauf schematisch wiedergegeben. Ein Molekularstrahl wird vor dem Auftreffen auf die Oberfläche mit einem Chopper (siehe Kap. 4.3.) periodisch moduliert. Ein synchron dazu ebenfalls modulierter Lichtstrahl dient als Referenzsignal. Die gestreuten oder desorbierenden Teilchen werden anschließend mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Sie besitzen bei einer endlichen aber nicht zu langen Verweilzeit auf der Oberfläche eine geänderte Wellenform, die bezüglich des einfallenden Signals phasenverschoben ist.

Eine Analyse des Meßsignals ist nun auf zwei Arten möglich: Einerseits ist mit einem digitalen Vielkanalspeicher die gesamte Wellenform des Signals zugänglich. Die Auswertung dieser Daten über eine Fourier-Analyse ist jedoch recht aufwendig (51). Andererseits erlaubt ein Lock-In-Analysator die Messung von Amplitude J und Phase φ der ersten Fourier-Komponente der modulierten Intensität.

Den Ausführungen von Jones et al. (46) folgend, lassen sich diese Informationen bei einer Modulationsfrequenz ω im experimentellen Reaktions-Produkt-Vektor

$$R(\omega) = J(\omega) \cdot e^{i\varphi} \quad /18/$$

zusammenfassen. Bei Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Desorptionskinetik erster Ordnung besteht dann ein Zusammenhang zwischen diesen Größen und der Geschwindigkeitskonstanten k_d der Desorption:

$$J(\omega) = s \cdot J(\omega=0) (1 + (\omega/k_d)^2)^{-1/2} \quad /19/$$

$$\varphi(\omega) = \tan^{-1}(\omega/k_d) = \tan^{-1}(2\pi\nu/k_d) \quad /20/$$

s Haftkoeffizient

ν Chopper-Frequenz

Entsprechend

$$k_d = \nu_d \exp(-E_{des}/k_B T_s) \quad /21/$$

ist es dann möglich, durch Messung von Phase und Amplitude in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur T_s , die Aktivierungsenergie E_{des} und den präexponentiellen Faktor ν_d für die Desorption zu bestimmen.

Bei den eingesetzten Strahlintensitäten (< 1 ML/s), einer Verweilzeit $\tau = (k_d)^{-1}$ von typischerweise 10^{-3} s und einem angenommenen Haftkoeffizienten $s=1.0$ kann die stationäre Bedeckung während solcher Messungen zu $\theta < 10^{-3}$ Monolagen abgeschätzt werden. Daher gelten die mit der Methode des modulierten Molekularstrahls erhaltenen experimentellen Meßgrößen E_{des} und ν_d für den Grenzfall kleiner Bedeckung.

Für eine Desorption zweiter Ordnung haben Olander und Ullman (52) ein Näherungsverfahren entwickelt. Trotz der Nichtlinearität der Gleichung ist danach für eine Auswertung die experimentelle Erfassung von Amplitude und Phase nur der ersten Fourier-Komponente ausreichend. In den Gleichungen /19/ und /20/ wird k_d durch die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} ersetzt:

$$k_{eff} = (2sI_0k)^{1/2} \quad /22/$$

I_0 Strahlintensität

k Geschwindigkeitskonstante für Desorption 2. Ordnung

s Haftkoeffizient

Bei Kenntnis der entsprechenden Größen ist somit auch für eine Desorption zweiter Ordnung die Bestimmung von k beziehungsweise E_{des} und v_d möglich.

Im derzeitigen experimentellen Aufbau liegt die erreichbare Phasenauflösung bei etwa 2° und die maximale Chopper-Frequenz beträgt 120 Hz. Bei Annahme einer Desorption erster Ordnung ergibt sich mit diesen Werten aus Gleichung /20/ und der Beziehung für die Verweilzeit $\tau = (k_d)^{-1}$ eine Zeitauflösung von $5 \cdot 10^{-5}$ s. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist diese Zeitauflösung noch nicht durch die endliche Flugzeit der desorbierenden Teilchen zum Massenspektrometer begrenzt.

3.3. Transientenmethode

Die Verbindung von Molekularstrahl und Massenspektrometer in der sogenannten Transientenmethode ermöglicht die einfache und direkte Bestimmung des Haftkoeffizienten s . Abb. 8 soll das Prinzip dieser Methode verdeutlichen. Ein Molekularstrahl mit der Intensität I_0 trifft auf die Probenoberfläche und die gestreute Intensität I wird unter einem festen Winkel mit einem Massenspektrometer gemessen. Um eine korrekte Messung zu ermöglichen, müssen zwei wichtige Voraussetzungen erfüllt sein:

Damit eine Desorption bereits adsorbierter Teilchen im Verlauf der Messung vernachlässigt werden kann, muß die Temperatur der Fläche ausreichend tief sein.

Damit die mit dem Massenspektrometer während des Transienten gemessene Intensität I proportional zum Fluß der von der Oberfläche kommenden Teilchen ist, muß die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen unabhängig von der Bedeckung sein.

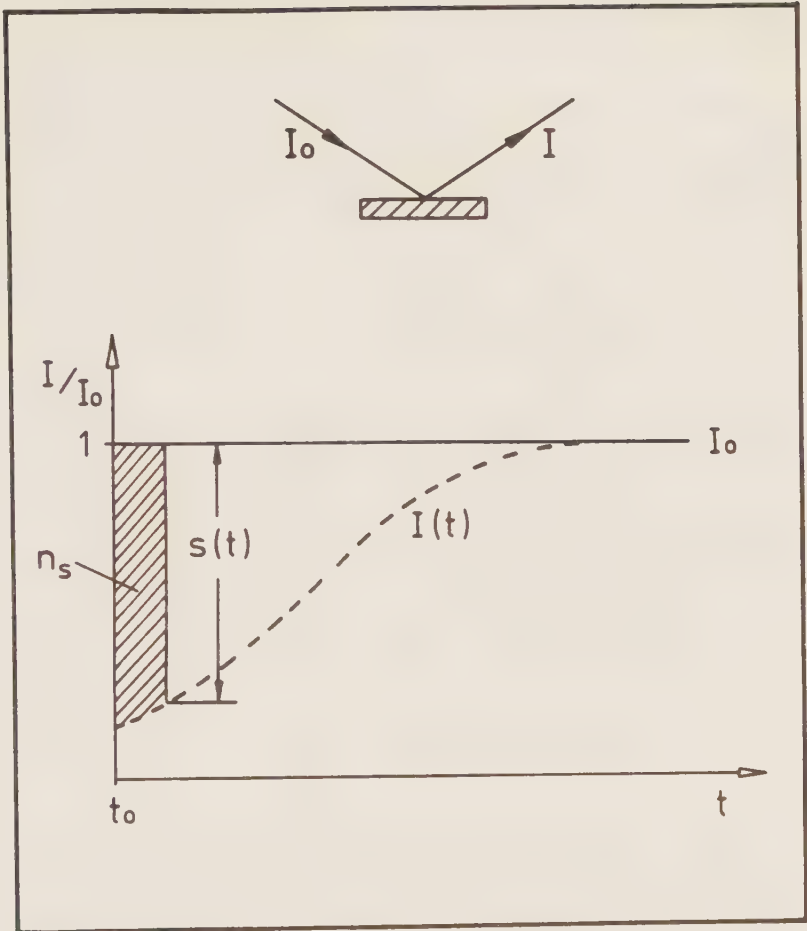


Abb. 8 Veranschaulichung der Transientenmethode

Zu Beginn der Messung wird die reine Oberfläche schlagartig dem Strahl ausgesetzt. Im Falle einer nun eintretenden Adsorption folgt das gestreute Signal $I(t)$ der gestrichelten Linie, während der Verlauf des Signals bei einem Haftkoeffizienten $s=0$ der durchgezogenen Linie entsprechen würde.

Der Haftkoeffizient zur Zeit t ist dann einfach gegeben durch

$$s(t) = 1 - I(t)/I_0 \quad /23/$$

Die Integration über die in Abb. 8 schattiert wiedergegebene Fläche nach

$$n_s = I_0 \int_{t_0}^t s(t) dt \quad /24/$$

liefert ein Maß für die zum Zeitpunkt t erreichte Oberflächenkonzentration n_s beziehungsweise die Bedeckung θ . Falls die absolute Strahlintensität nicht bekannt ist, kann zumindest die relative Bedeckung $\theta_{rel} = \theta/\theta_{sat}$ (θ_{sat} = Sättigungsbedeckung bei $t = \infty$) bestimmt werden. Die aus einer solchen Transientenmessung daher auch zugängliche Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung kann Hinweise auf die Adsorptionskinetik liefern (53-55).

3.4. Laserinduzierte Fluoreszenz

Die Technik der Laserinduzierten Fluoreszenz ermöglicht die Bestimmung der inneren Energieverteilung von Molekülen. Sie wurde zunächst zur Untersuchung von Produkten aus Photodissoziationen oder elementarer Gas-Phasen-Reaktionen eingesetzt (56). Frenkel et al. (57) gelang es 1981 zum ersten Mal, an einer Festkörperoberfläche gestreute Moleküle mit dieser Methode zu untersuchen. In den folgenden Jahren setzten mehrere Arbeitsgruppen diese Technik ein, um Informationen über die Besetzung der Rotations- und Vibrationszustände gestreuter oder desorbierender Moleküle zu gewinnen (58-68). Die Dopplerverbreiterung des LIF-Signals wurde

von King und Cavanagh (69) herangezogen, um eine Aussage über die Geschwindigkeitsverteilung von desorbierendem NO machen zu können.

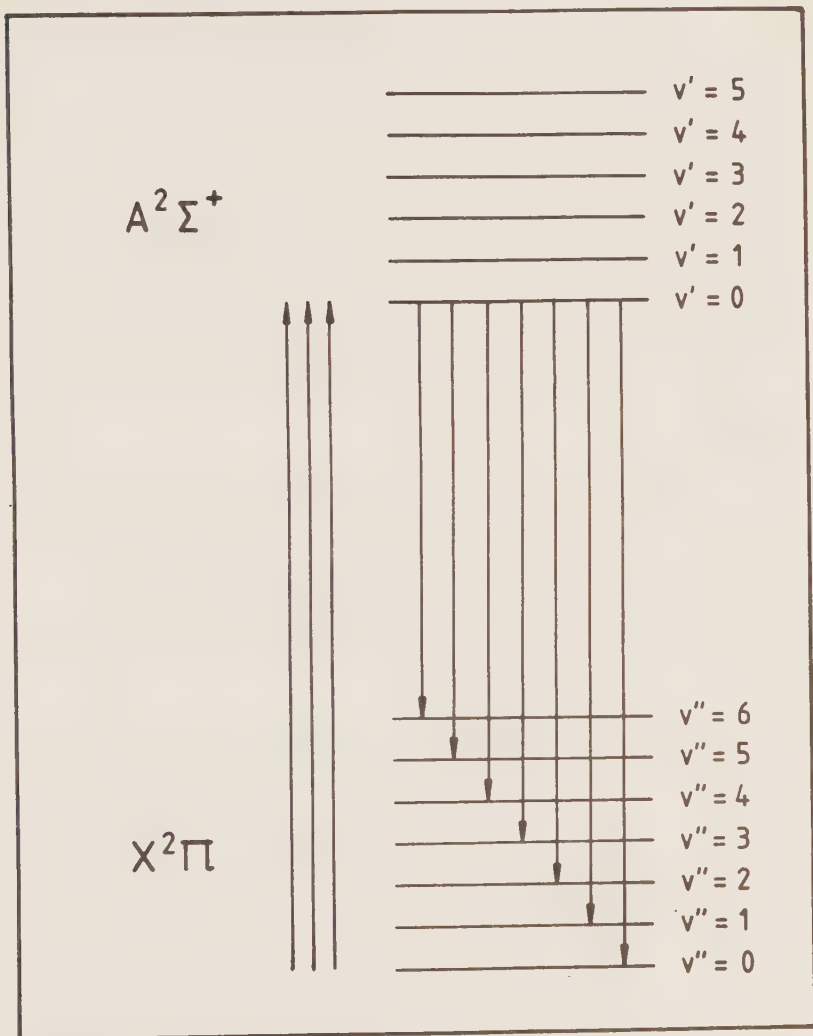


Abb. 9 Zur Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz

3.4.1. Meßmethode

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz werden die untersuchten Moleküle zunächst mit einem abstimmbaren, schmalbandigen Laser bestrahlt. Anschließend wird das gesamte, nicht-dispergierte Fluoreszenzlicht registriert. Die Anregung erfolgt dabei zustandsselektiv aus dem elektronischen Grundzustand $E_i(v'', J'')$ in einen elektronisch angeregten Zustand $E_k(v', J')$ (Abb. 9). Die Lebensdauer dieses angeregten Zustands beträgt für NO etwa 200 ns in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J' (70). Die Moleküle gehen dann spontan unter Aussendung von Fluoreszenzlicht entsprechend den optischen Auswahlregeln und den Franck-Condon-Faktoren in den Grundzustand über. Die Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Laserwellenlänge liefert das sogenannte Anregungsspektrum.

Erfolgt die Messung des Fluoreszenzlichts mit einem Photonenvervielfacher, so gilt für die Zahl der pro Zeiteinheit detektierten Photoelektronen nach Demtröder (71):

$$n_{PM} = \eta_k \cdot \Delta x \cdot \delta \cdot \eta_{PM} \cdot n_L \cdot \sigma_{ik} \cdot N_i(v'', J'') \quad /25/$$

Hierbei bezeichnen

η_k	die Quantenausbeute für die Emission von Fluoreszenzphotonen,
Δx	die vom Photonenvervielfacher detektierte Absorptionsstrecke,
δ	den von der Nachweisoptik erfaßten Raumwinkelanteil,
η_{PM}	die Quantenausbeute der Photokathode,
n_L	die Anzahl der eingestrahnten Laserphotonen,
σ_{ik}	den Absorptionsquerschnitt,
$N_i(v'', J'')$	die Besetzungszahl der Rotations-Schwingungsniveaus des Grundzustands.

Für den Absorptionsquerschnitt kann auch geschrieben werden:

$$\sigma_{ik} = \frac{h\nu}{c} g(\nu - \nu_0) B_{ik} \quad /26/$$

$$= \frac{h\nu}{c} g(\nu - \nu_0) \frac{8\pi^3}{3h^2c} \left| R_{el}^{ik} \right|^2 q(\nu', \nu'') \frac{S(J', J'')}{2J''+1}$$

mit

- $g(\nu - \nu_0)$ normalisierte Linienprofilfunktion
 B_{ik} Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit
 $\left| R_{el}^{ik} \right|^2$ elektronisches Übergangsmoment
 $q(\nu', \nu'')$ Franck-Condon Faktor normiert auf $\int q = 1$
 $S(J', J'')$ Hönl-London-Faktor normiert auf $\int S = 2J+1$

Damit das gemessene Anregungsspektrum dem Absorptionsspektrum entspricht, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein:

- 1) Die Quantenausbeute η_k muß für alle angeregten Zustände $E_k(\nu', J'')$ gleich sein. Bei ausreichend niedrigem Druck fluoreszieren alle Moleküle vor einer Kollision und somit ist $\eta_k = 1$.
- 2) Die Quantenausbeute der Photokathode muß über den detektierten spektralen Bereich der Fluoreszenzstrahlung konstant sein.
- 3) Die Strahlungsdichte des einfallenden Laserlichtes darf nicht zu hoch sein, um eine nichtlineare Absorption zu vermeiden. Zwei Effekte können zu einer solchen Abweichung von der Linearität führen: einerseits die mögliche Sättigung der Übergänge durch optisches Pumpen und andererseits eine mögliche Mehrphotonenionisation.

Bei Kenntnis der molekülspektroskopischen Daten sind dann aus den gemessenen Daten die Besetzungszahlen der Rotations-Schwingungs-Niveaus im elektronischen Grundzustand zugänglich.

3.4.2. Spektroskopie des NO-Moleküls

Das NO-Molekül ist als einfaches zweiatomiges Molekül mit einem verhältnismäßig tiefliegenden elektronisch angeregten Zustand mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz gut nachzuweisen. Die für den Übergang $X^2\Pi(v''=0, J'') \rightarrow A^2\Sigma^+(v'=0, J')$ (Abb. 10) erforderliche Energie von etwa 44000 cm^{-1} ($\lambda \approx 226 \text{ nm}$) (18) kann mit einem kommerziell erhältlichen gepulsten Lasersystem durch Frequenzverdopplung erzeugt werden.

Die Spektroskopie des NO-Moleküls ist wegen des ungepaarten Außenelektrons relativ kompliziert (72). Die Termbezeichnung soll an Hand des Hundschen Kopplungsfalles (a) erläutert werden (Abb. 11). Dabei koppeln zunächst Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und der Spin $\vec{S}$ miteinander. Die resultierende Gesamtkomponente des Elektronendrehimpulses entlang der Molekülachse $\vec{\Omega} = \vec{L} + \vec{S}$ koppelt dann mit dem Drehmoment $\vec{N}$ der rotierenden Massen zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ des Moleküls. Diese Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer Aufspaltung des Grundzustands von NO in die beiden Duplett-Terme $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ mit einem Abstand von $E_{LS} = 123.18 \text{ cm}^{-1}$ (73). Das auf dem $^2\Pi_{1/2} - (^2\Pi_{3/2})$ Zustand aufbauende Schema von Rotationsniveaus wird als $F_1 - (F_2)$ System bezeichnet.

Eine um etwa 4-5 Größenordnungen kleinere Aufspaltung in die sogenannten Λ -Duplett-Komponenten, bezeichnet mit e und f (74), wird durch eine schwache Wechselwirkung zwischen der Molekülrotation und der Bahnbewegung der Elektronen bewirkt.

Im elektronisch angeregten Zustand ($A^2\Gamma^+$, $\vec{\Lambda}=0$) koppelt der Spin $\vec{S}$ direkt mit dem Kernrotationsvektor $\vec{N}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$. Wegen der unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten von $\vec{S}$ bezüglich $\vec{N}$ spaltet auch der $A^2\Gamma^+$ -Zustand in die zwei Komponenten F'_1 ($J' = N + 1/2$) und F'_2 ($J' = N - 1/2$) auf. Bis auf eine vernachlässigbar kleine Spin-Rotations-Aufspaltung fallen die Niveaus $F'_1(J')$ und $F'_2(J'+1)$ zusammen.

Da der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ eine Komponente in Richtung der Molekülachse besitzt (Abb. 11), gelten für die Übergänge zwischen den Molekülzuständen des NO in Abb. 10 die Auswahlregel $\Delta J = 0, +1$. Die einzelnen Rotationszweige werden mit den Buchstaben P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) und R ($\Delta J = +1$) gekennzeichnet. Die erste Indexziffer bezieht sich auf das F-System des angeregten, der zweite Index auf das F-System des Grundzustands.

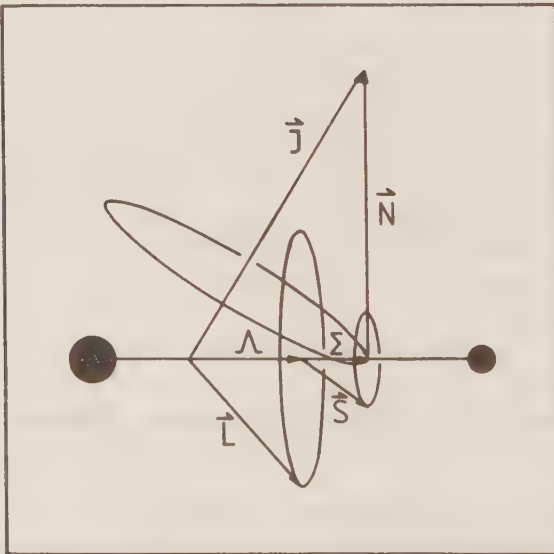


Abb. 11 Hund'scher Kopplungsfall (a)

Die Zuordnung der Fluoreszenzlinien im gemessenen Spektrum erfolgte mit Hilfe der bei Deézi (75) und Engleman et al. (76) angegebenen Wellenzahlen. Die Rotationsenergien des NO-Moleküls konnten unter Vernachlässigung einer zentrifugalen Dehnungskonstanten nach

$$E(J) = h \cdot c \cdot B \cdot J(J+1) \quad /27/$$

mit den Molekülkonstanten (18) $B=1.66340 \text{ cm}^{-1}$ für das F_1'' -System und $B=1.71106 \text{ cm}^{-1}$ für das F_2'' -System berechnet werden.

3.4.3. Auswertungsverfahren

Unter den experimentellen Bedingungen können mehrere Größen aus Gleichung /25/ und /26/ zu einer Konstanten zusammengefaßt werden. Da sich die Frequenz des Laserlichts über den gesamten Bereich eines gemessenen Spektrums um weniger als 1% ändert, wird der frequenzabhängige Ausdruck in Gleichung /26/ konstant gesetzt und die Zahl der Laserphotonen n_L als proportional zur Pulsenergie P der Laserstrahlung angenommen. Für die Fluoreszenzintensität kann dann geschrieben werden:

$$I(J', J'') \sim f(\nu) \cdot P \cdot N_{J''} \cdot S(J', J'') / (2J''+1) \quad /28/$$

Die Berücksichtigung eines zusätzlichen frequenzabhängigen Terms $f(\nu)$ wird notwendig wegen der Verwendung eines UV-Kantenfilters im Strahlengang des detektierten Fluoreszenzlichtes (Kap. 4.6.). Mit der gemessenen Transmissionskurve dieses Filters und den bekannten Franck-Condon-Faktoren (77) konnte diese Abhängigkeit berechnet und berücksichtigt werden.

Die Energie P wird simultan zum Spektrum registriert. Da die Hönl-London-Faktoren nach Formeln von Earls (73) berechnet werden können, kann somit aus den gemessenen Linienintensitäten die Besetzungsdichte eines Rotationsniveaus $N_{J''}$ nach Gleichung /28/ bestimmt werden.

An dieser Stelle soll auf ein noch verbleibendes Problem hingewiesen werden. Mit der Laserinduzierten Fluoreszenz wird ebenso wie mit einem Massenspektrometer die Dichte der Teilchen und nicht ihr Fluß gemessen. Für die Auswertung der Daten ist daher immer eine Information oder zumindestens eine Annahme bezüglich der Geschwindigkeitsverteilung der untersuchten Moleküle erforderlich.

Falls die Besetzung der Rotationsniveaus im NO-Molekül einer Boltzmann-Statistik mit der Rotationstemperatur T_{rot} folgt, so gilt

$$N_{J''} \sim (2J''+1)\exp(-E_{\text{int}}/k_B T_{\text{rot}}) \quad /29/$$

beziehungsweise

$$\ln\left(\frac{N_{J''}}{2J''+1}\right) = -E_{\text{int}}/k_B T_{\text{rot}} + \text{konst.} \quad /30/$$

mit der internen Energie E_{int} als Summe aus Rotationsenergie E_{rot} und Spin-Bahn-Energie E_{el} .

Die logarithmische Auftragung der experimentellen Daten, im Folgenden als Boltzmann-Auftragung bezeichnet, ermöglicht die Bestimmung der Rotationstemperatur T_{rot} aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden.

In Abb. 4 und 5 ist das LIF-Spektrum eines geseedeten NO-Strahls beziehungsweise die dazugehörige Boltzmann-Auftragung wiedergegeben. Die eingezeichnete Regressionsgerade berücksichtigt alle Rotationsenergien $E_{\text{int}} < 300 \text{ cm}^{-1}$. Eine

Diskussion dieser Rotationsverteilung findet sich in Kapitel 2.2.2.2.. Wegen der transversalen Anregung der NO-Moleküle im Strahl kann auf Grund der fehlenden Dopplerverbreiterung des Signals die Bandbreite des verdoppelten Laserlichts zu 0.6 cm^{-1} bestimmt werden.

Vor den eigentlichen Experimenten mit gestreuten beziehungsweise reaktiv gebildeten NO-Molekülen wurde das Auswertungsverfahren und das gesamte Nachweissystem in einer Messung überprüft. Dazu wurde die gesamte Meßkammer mit einem NO-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ($4 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$) gefüllt und ein LIF-Spektrum des mit den Kammerwänden im thermischen Gleichgewicht stehenden Gases aufgenommen. In Abb. 12 ist

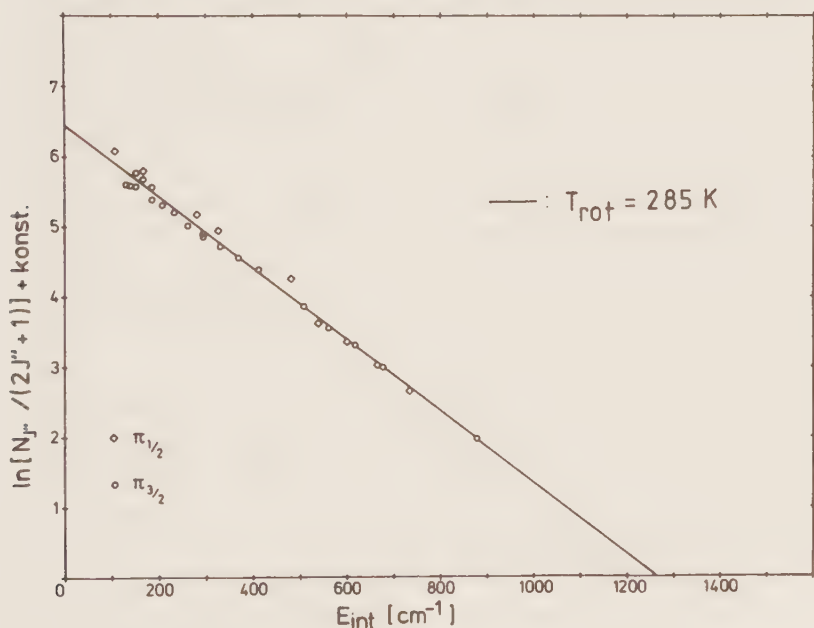


Abb. 12 Rotationsverteilung von NO-Molekülen im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden der UHV-Kammer;
 $T = 293 \text{ K}$, $p^{\text{NO}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

die Boltzmann-Auftragung mit der Ausgleichsgeraden wiedergegeben. Die Rotationstemperatur ergab sich zu $T_{\text{rot}} = 285 \pm 15$ K. Bei dieser Messung stimmt die elektronische Temperatur T_{el} , mit der das Besetzungsverhältnis der beiden elektronischen Grundzustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ beschrieben werden kann, mit der Rotationstemperatur T_{rot} überein. Daher liegen in der logarithmischen Auftragung $\ln(N_{J''}/(2J''+1)) = f(E_{\text{int}})$ die Meßpunkte beider elektronischer Zustände in der Nähe der gleichen Regressionsgeraden.

Die Nachweisempfindlichkeit des derzeitigen experimentellen Aufbaus beträgt etwa $3 \cdot 10^6$ Teilchen pro cm^3 pro Rotationszustand (78).

4. Experimenteller Aufbau

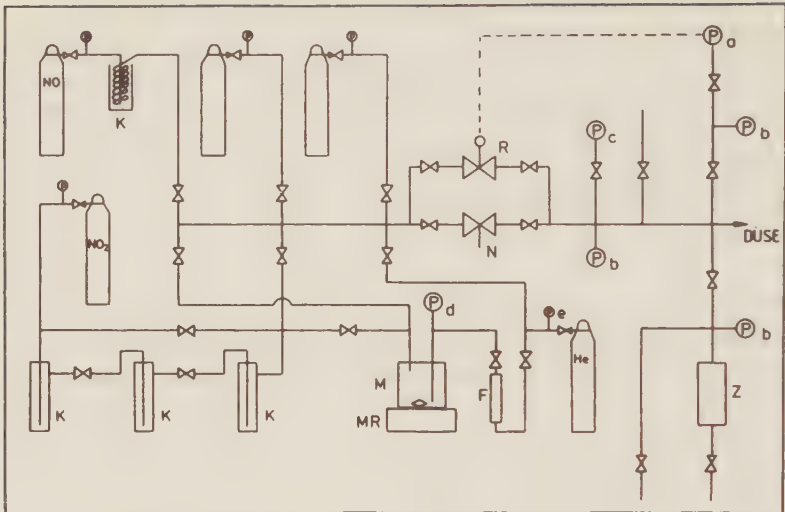
4.1. Gasversorgung

4.1.1. Gaseinleitungssystem

Das Gaseinleitungssystem vor der Düse ist in Abb. 13 schematisch wiedergegeben. Das Gas aus den Druckflaschen wird über entsprechende Druckminderreduzierventile auf den gewünschten Düsenvordruck entspannt. Die Feinregulierung erfolgt bei nichtaggressiven Gasen über ein Piezo-Regelventil -R-. Dieses Ventil ist in einem Regelkreis mit dem MKS-Baratron-Manometer -P_a- verbunden. Mit dieser Steuerung läßt sich der Vordruck innerhalb einer Schwankungsbreite von etwa 1% konstant halten. Bei aggressiven Gasen wie NO₂ oder auch NO muß die Feinregulierung von Hand über ein Nadelventil -N- in einer "by-pass"-Leitung vorgenommen werden. Das gesamte Gaseinleitungssystem kann mit einer Drehschieberpumpe auf 4 Pa ($3 \cdot 10^{-2}$ torr) evakuiert werden. Mit den entsprechenden Manometern -P- können Drücke von 10^{-1} - $5 \cdot 10^6$ Pa gemessen werden.

Die verwendeten Gase wurden von den Firmen Linde AG und Messer Griesheim bezogen. Die angegebene Mindestreinheit in Gewichtsprozenten ist im folgenden angeführt:

He	99.996 %
Ar	99.999 %
H ₂	99.999 %
D ₂	99.7 %
O ₂	99.995 %
NO	98 %
NO ₂	98 %



K Kühlfallen

R Piezo-Regelventil

N Nadelventil

M Mischgefäß

MR Magnetrührer

F Flußmeter

Z Zeolithfalle

▷ Druckminderreduzierventil

▷ Absperrventil

P Manometer

a 1 - 1000 torr

b 10^{-3} - 2 torr

c .1 - 5 bar

d .1 - 7 bar

e .1 - 50 bar

Abb. 13 Gaseinleitungssystem

4.1.2. Reinigung der Gase

Zur Entfernung von NO_2 aus NO wurde Stickstoffmonoxid zunächst durch eine Kühlfalle -K- geleitet. Als Kühlmittel wurde eine Aceton/Trockeneis-Mischung ($T=200 \text{ K}$) eingesetzt. Der Anteil von NO_2 im NO-Strahl lag danach unter 0.2%.

Zur Verminderung einer Dissoziation von NO_2 fanden im gesamten Gaseinleitungssystem neben Glas nur noch Materialien wie passiviertes Kupfer, Edelstahl und Teflon Verwendung. Das in der Druckflasche schon vorhandene NO konnte mit mehreren Vakuumdestillationsschritten in den Kühlfallen -K- von NO_2 abgetrennt werden. Die mit der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz genau bestimmbare NO-Verunreinigung des NO_2 -Molekularstrahls lag unter 1%.

4.1.3. Gasmischungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden häufig sogenannte "geseedete" Strahlen, das sind Molekularstrahlen von Gasgemischen, eingesetzt (Kap. 2.).

Die Mischung von H_2/D_2 (He/NO) erfolgte durch Aufpressen des H_2 (He) auf eine mit D_2 (NO) vorgefüllte Gasflasche im Gaseinleitungssystem. Die vollständige Durchmischung erforderte etwa 24 h. Im H_2/D_2 -Gemischen betrug der Anteil von HD weniger als 1%.

Wegen des bei Raumtemperatur niedrigen Dampfdrucks von NO_2 mußte die Mischung mit He in einem Durchflußsystem erfolgen -Abb. 13. Helium strömte dabei durch ein Flußmeter -F- in ein Mischgefäß -M-. In diesem Edelstahlbehälter wird Helium bei Raumtemperatur in flüssiges $(\text{NO}_2)_x$ geleitet. Zur Verbesserung der Durchmischung wird die Flüssigkeit gerührt -MR-. Bei einem Durchfluß von etwa 75 ml/min ergibt sich eine Mischzeit im Gefäß -M- von etwa 45 sec. Das He/NO_2 -Gemisch strömt dann weiter über das Gaseinleitungssystem zur Düse.

In der UHV-Meßkammer kann mit dem Massenspektrometer die Konstanz des Mischungsverhältnisses über die Versuchsdauer

kontrolliert werden. Wegen der Anreicherung des schwereren Gases im Molekularstrahl im Verlauf der Strahlausbildung (Kap. 2.) ist damit jedoch eine Aussage über das tatsächliche Mischungsverhältnis in der Düse nicht möglich. Dieses Verhältnis ergibt sich aus den bei der Mischung abgelesenen Druckwerten.

4.2. Strahlteil

Der Aufbau des Strahlteils, in dem der Molekularstrahl gebildet wird, ist in Abb. 14 schematisch wiedergegeben. Das Gas, welches aus dem Gaseinleitungssystem -1- zur Düse -4- gelangt, kann dort vor der Expansion abgekühlt oder aufgeheizt werden. Der Düsenkörper mit einer Elektronenstrahlblende aus Platin ($\varnothing = 70 \mu\text{m}$) war zur Kühlung über eine breite Kupferlitze mit einem Reservoir an flüssiger Luft verbunden. Ein Heizen der Düse war bei einigen Experimenten erforderlich, um die kinetische Energie der Molekularstrahlen zu erhöhen. Dies geschah durch Widerstandsheizung eines Wolframdrahtes ($\varnothing = 0.2 \text{ mm}$), der um den Düsenkörper, isoliert mit einem Glasrohr, gewickelt war. Die Temperatur (120 K - 900 K) wurde mit einem an der Elektronenstrahlblende angepunkteten Thermoelement gemessen.

Um gegenüber einem früheren Aufbau (79) eine bessere Justierung des Molekularstrahls zu ermöglichen, wurde der Strahlteil im Rahmen dieser Arbeit umgebaut. Die Düse kann nun bezüglich des Skimmers -5- in den drei Raumrichtungen und zusätzlich in Polar- und Azimuthwinkel genau justiert werden.

Nach der Expansion treffen die Gasteilchen etwa 10 mm hinter der Düse auf den Skimmer -5- ($\varnothing = 0.73 \text{ mm}$). Zur Vermeidung einer Korrosion der Oberfläche wurde der Skimmer ver-

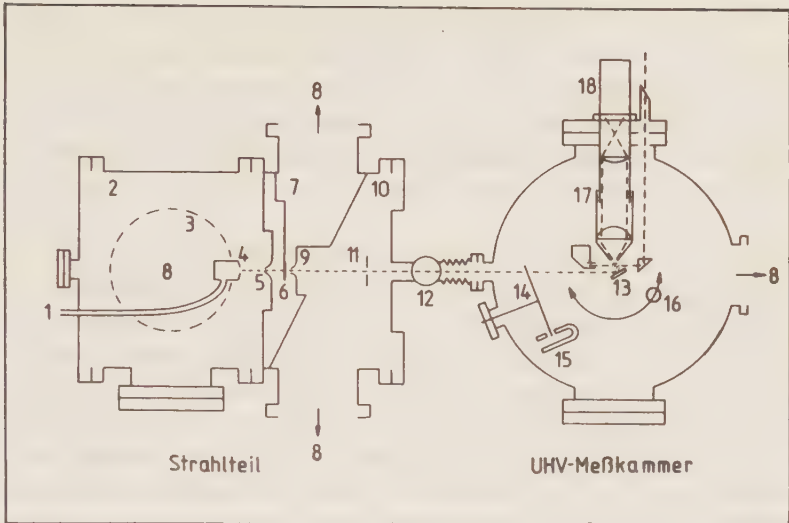


Abb. 14 Experimenteller Aufbau des Strahlteils und des oberen Teils der UHV-Meßkammer

goldet. Um die Ausbildung von Skimmerinterferenzen (8) weitgehendst zu verhindern, wies er eine Lippenschärfe von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ auf. Segner (80) diskutiert ausführlich die Geometrie der Düsen-Skimmer-Anordnung dieser Apparatur und ihre möglichen Auswirkungen auf die Strahleigenschaften.

Der Strahlteil besteht aus drei differentiellen Pumpstufen. Die Öldiffusionspumpen -8- besitzen ein Saugvermögen von 500 l/sec über den mit Wasser -2- beziehungsweise mit flüssiger Luft -7,10- gekühlten Baffles. Um den Abstand Düse-Probe zu verringern sind zweite und dritte Pumpstufe parallel zueinander angeordnet. Während der Düsenexpansion herrscht im Düsen-skimmerraum ein Druck von etwa $1\cdot 10^{-1}\text{ Pa}$ ($1\cdot 10^{-3}\text{ torr}$), hinter dem Skimmer -5- ein Druck von etwa $5\cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ ($4\cdot 10^{-6}\text{ torr}$) und vor der Meßkammer ein Druck von etwa $7\cdot 10^{-6}\text{ Pa}$ ($5\cdot 10^{-8}\text{ torr}$).

In der zweiten Pumpstufe kann der Teilchenstrahl mit einer schwenkbaren Klappe schnell blockiert beziehungsweise freigegeben werden. Dieses ist für exakte Dosierungen und Transientenmessungen (Kap. 3.3.) erforderlich. Zwischen der zweiten und dritten Pumpstufe befindet sich ein weiterer vergoldeter Skimmer ($\varnothing = 0.91 \text{ mm}$).

In der dritten Pumpstufe kann mit einem von außen über einen Manipulator justierbaren Blendenstreifen der Strahldurchmesser am Ort der Probe festgelegt werden. Bei der Messung von Winkelverteilungen gestreuter beziehungsweise gebeugter Teilchen betrug dieser Durchmesser etwa 1.5-2 mm. Damit konnte eine Winkeldivergenz unter 0.1° erreicht werden. Bei reaktiven Streuexperimenten wurde der Durchmesser dagegen möglichst groß gewählt, ohne daß Teile der Probenhalterungen getroffen werden konnten.

Durch ein Ventil -12- tritt der Molekularstrahl in die Meßkammer ein. Der Abstand von der Düse bis zur Probe beträgt etwa 700 mm.

4.3. Meßkammer

Die Meßkammer besteht aus einem bis 250°C ausheizbaren Edelstahlgehäuse mit einem Volumen von etwa 200 l. Im unteren Teil befinden sich vier Ionengetterpumpen in Triodenschaltung mit einer Pumpleistung von je 240 l/sec. Er ist mit dem oberen Teil durch einen Wheeler-Flansch ($\varnothing \approx 46 \text{ cm}$) verbunden.

Dieser obere Teil der Meßkammer ist in Abb. 14 schematisch dargestellt. Der Molekularstrahl durchläuft zunächst den Drehkreis des Choppers -14- bevor er auf die Probe -13- trifft. Der Antrieb des Choppers, einer Viersegmentscheibe,

erfolgt über eine magnetische Kupplung von außen durch einen tachogeregelten Gleichstrommotor. Zugleich mit der Modulation des Strahls ($\nu_{\max} = 120 \text{ Hz}$) wird auch ein Lichtstrahl -15- zerhackt. Dieses Lichtsignal wird nach seiner Umwandlung in ein Wechselstromsignal bei Messungen mit einem modulierten Molekularstrahl zur Triggerung verwendet (Kap. 3.2.).

Gestreute oder von der Probenoberfläche desorbierende Teilchen können in der durch Probennormale und Strahlachse definierten Ebene entweder mit dem Massenspektrometer -16- oder einer Optik für Laserinduzierte Fluoreszenz -17- (Kap. 4.6.) nachgewiesen werden. Das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) mit einer cross-beam-Ionenquelle kann um die Probe geschwenkt werden. Die Probe selbst kann in drei Raumachsen linear verschoben und um die vertikale Achse gedreht werden. Auf diese Weise können der polare Einfallswinkel $-\vartheta_i$ - und der Nachweiswinkel $-\vartheta_e$ - unabhängig voneinander variiert werden. Über eine spezielle Mechanik kann zudem der Abstand QMS-Probe und damit das Winkelauflösungsvermögen geändert werden. Letzteres beträgt bei einem Drehkreisdurchmesser von 60 mm etwa 5° .

Um die Struktur und die Reinheit der Oberflächen überprüfen zu können, befand sich am Ort der Nachweisoptik für Laserinduzierte Fluoreszenz -17- zeitweilig eine LEED-Auger-Optik. In Abb. 14 nicht eingezeichnet ist die zugehörige Auger-Elektronenkanone und eine zur Probenreinigung eingesetzte Argonionenkanone.

Durch Einkühlen des doppelwandigen Kammeroberteils mit flüssiger Luft konnte die Pumpleistung erhöht werden. In Verbindung mit einer Titan-Sublimationspumpe war damit insbesondere für Wasserstoff eine Erhöhung des Saugvermögens um einige Zehnerpotenzen möglich (81).

Über Leakventile können konstante Drücke an Ar, NO oder D₂ in der Kammer eingestellt werden. Bei solchen Messungen mit stationärem Kammerdruck erwies sich eine Turbomolekularpumpe -19- (Saugvermögen = 200 l/sec) mit vorgeschalteter Öldiffusionspumpe als besonders nützlich, da dabei die Ionengetterpumpen ausgeschaltet werden konnten (80).

Während der Streuexperimente konnte der Kammerdruck, gemessen mit einem Ionisationsmanometer, unter $2 \cdot 10^{-8}$ Pa ($1.5 \cdot 10^{-10}$ torr) gehalten werden.

4.4. Präparation und Halterung der Proben

4.4.1. Nickel

Die eingesetzten Nickel-Kristalle, Scheibchen von etwa 6 mm Durchmesser und einer Stärke von ca. 1 mm, wurden mit einer Funkenerosionsmaschine aus einem Einkristall (Metals Research 99.99 %) geschnitten. Nach dem Polieren mit Diamantschleifpaste abnehmender Körnung (bis 1 µm) ergaben die Laue-Beugungsaufnahmen eine auf $\pm 0.5^\circ$ genaue Orientierung. Schließlich wurden die Kristallscheibchen noch an zwei Seitenflächen eingekerbt.

Nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser und Aceton wurde die Probe mit zwei durch die Kerben gezogenen Ta-Drähten ($\varnothing = 0.2$ mm) an zwei Molybdän-Stehern befestigt. Die Orientierung des Probenazimuths wurde so gewählt, daß die am stärksten korrigierte Kristallrichtung in einer Ebene mit dem einfallenden Molekularstrahl lag: Die $\langle 001 \rangle$ -Richtung für die (110)-Fläche und die $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung für die (111)-Fläche. Wie aus LEED-Aufnahmen bestimmt werden konnte, betrug die Abweichung von dieser Orientierung weniger als 5° .

An einer Seitenfläche des Kristalls wurde ein Chromel-Alumel-Thermoelement angepunktet. Die Temperatur der Probe konnte durch Widerstandsheizung der beiden Tantaldrähte, zwischen denen sie befestigt war, erhöht werden. Mit einem von der Meßspannung des Thermoelements angesteuerten Regelgerät konnte die Temperatur konstant gehalten oder linear mit der Zeit erhöht werden (82). Die Verbindung der Probe über die Molybdänsteher und Kupferlitzen mit einem Reservoir an flüssigem Stickstoff ermöglichte eine Kühlung der Probe bis ca. 130 K.

Die Ni-Kristalle wurden bei einer Temperatur von 1100 K etwa 24 h einem Argonionenbeschuß (300 eV, ca. $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Ionenstrom) ausgesetzt. Diese Behandlung führte zu einem zu einer Verarmung des Kristallinneren an Schwefel und Kohlenstoff und zum anderen zur Ausheilung von Oberflächendefekten, wie sie bei einer mechanischen Politur entstehen. Die auf diese Weise erzielte sehr gute Oberflächenbeschaffenheit zeigte sich in besonders scharfen Grundgitter-Reflexen im LEED-Bild. Die spekulare Reflektivität bei der He-Streuung ist ebenfalls ein empfindliches Maß für die Güte einer Kristalloberfläche. Sie betrug bei Raumtemperatur und einem Einfallswinkel von 60° zur Oberflächennormale 33% für die Ni(110)-Probe und 31% für Ni(111). Ein ähnlich hoher Wert - 45% - wurde von Wilsch und Rieder (83) an einer Ni(100)-Fläche bei 100 K gemessen.

Die auch nach längerem Argonionenbeschuß verbleibende Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoff machte eine weitere Reinigung notwendig. Bei höheren Kohlenstoffkonzentrationen in der Nähe der Oberfläche konnte die Abnahme dieser Konzentration über das Auger-Signal bei 272 eV verfolgt werden. Geringe Mengen, die mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie nicht mehr erkennbar waren, zeigten sich ebenso wie Spuren von Sauerstoff noch deutlich im Verlauf der Abhängigkeit der HD-Bildungsrate von der Oberflächentemperatur

(84, Kap. 5.4.2.). Die Reinigung der Kristallflächen wurde daher solange fortgeführt, bis zwei aufeinanderfolgende HD-Bildungszyklen bestehend aus Aufheizen und Abkühlen ohne erkennbare Unterschiede innerhalb des experimentellen Fehlers durchgeführt werden konnten.

Zur Entfernung des Kohlenstoffs wurde der Kristall bei $T_s = 1100$ K 5 Minuten einem Sauerstoffstrahl (Äquivalenzdruck = $6.7 \cdot 10^{-5}$ Pa ($5 \cdot 10^{-7}$ torr)) ausgesetzt. Anschließend wurde bei dieser Oberflächentemperatur zu einem H_2 -Strahl gleichen Äquivalenzdruckes übergegangen. Die Probe konnte dann in diesem H_2 -Strahl auf 325 K abkühlen und wurde wieder auf 1100 K geheizt. Mindestens fünf solcher Heiz(1100 K)-Kühl(325 K)-Zyklen waren nötig, um den Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen. Diese Zyklen führen zum anderen zu einer Anreicherung des Kohlenstoffs in der Nähe der Oberfläche (84,85). Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, wird durch die Gegenwart von Wasserstoff erhöht (86). Nach fünf solcher Heiz-Kühl-Zyklen wurde die Reinheit der Oberfläche mit der oben erwähnten Abhängigkeit der HD-Bildungsrate von der Oberflächentemperatur kontrolliert.

4.4.2. Germanium

Die Germanium-Probe (12.6 mm^2 Oberfläche, 1 mm dick) wurde mit einer Diamantdrahtsäge aus einem in $\langle 111 \rangle$ -Richtung gezogenen Einkristall geschnitten. Dieser Kristall mit einem spezifischen Widerstand $\rho > 10 \text{ } \Omega \text{ cm}$ (reines Germanium = $60 \text{ } \Omega \text{ cm}$ (87)) wurde vom Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München zur Verfügung gestellt. Nach dem Schneiden wurde die Oberfläche mit Diamantschleifpaste bis zu einer Körnung von $1 \text{ } \mu\text{m}$ poliert. Die Kontrolle der Orientierung ($\pm 0.5^\circ$ genau) erfolgte durch Laue-Beugungsaufnahmen.

In Abb. 15 ist die Probenbefestigung für Germanium (nicht maßstabsgetreu) wiedergegeben. Da es sehr leicht zu einer Legierungsbildung zwischen Germanium und Metallen wie Ta, Mo oder auch Ni kommen kann (88), mußte ein direkter Kontakt dieser Metalle mit dem Kristall vermieden werden. Die Probe wurde zwischen dünne Wolframstreifen geklemmt, Temperaturerhöhung erfolgte durch Widerstandsheizung der Probe. Ein Ni-NiCr-Thermoelement wurde mit einem UHV-kompatiblen Keramik-Klebstoff auf ZrO-Basis (Aremco Products, Ultra-Temp TM 516) auf der Rückseite der Probe befestigt. Eine Kühlung des Kristalls war bei dieser Art der Probenhalterung nur bis ca. 150 K möglich.

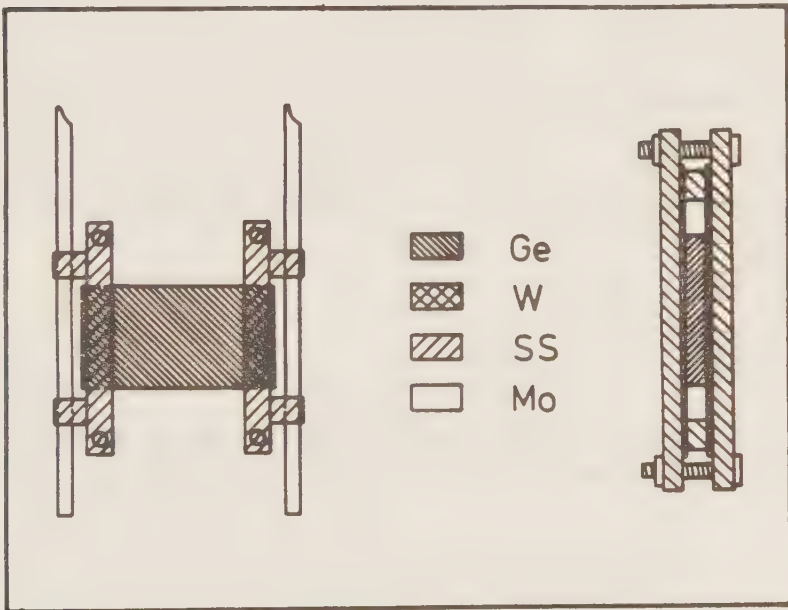


Abb. 15 Probenbefestigung für Germanium;
SS: Edelstahl

In der Meßkammer wurde die Probe zunächst für etwa 10 h einem Argonionenbeschuß (400 eV, ca. $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Ionenstrom) ausgesetzt und anschließend in einem NO_2 -Strahl bei 550 K oxidiert. Durch kurzzeitiges Aufheizen der Probe auf 950 K desorbiert an der Oberfläche gebildetes Oxid vollständig als GeO (89). Nach mehreren aufeinanderfolgenden Oxidationszyklen dieser Art zeigte das Auger-Spektrum eine saubere Oberfläche.

Bei dieser Art der Probenreinigung durch reaktive Abtragung der obersten Ge-Atomlagen kommt es zur Ausbildung sogenannter Ätzmuster, die mit einem optischen Mikroskop gut zu erkennen sind. Ein solches Anätzen der Oberfläche ist bei der Reaktion von Sauerstoff mit einkristallinen Germaniumflächen schon früher beobachtet worden (O/Ge (90); O_2/Ge (91); O_3/Ge (48)). Die bevorzugte (111)-Orientierung der dabei entstandenen Facetten auch nach dem Anätzen anderer Kristallflächen konnten durch LEED-Untersuchungen gezeigt werden (91). Wegen der Rauigkeit der Oberfläche der verwendeten Germaniumprobe konnte keine spekulare He-Streuung beobachtet werden.

4.5. Lasersystem

Ein Blockdiagramm der experimentellen Anordnung von Lasersystem, Meßkammer und Molekularstrahl ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Zur Untersuchung von NO-Molekülen mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz wird schmalbandiges, abstimmbares Laserlicht im UV-Bereich benötigt. Dieses Licht kann nach Frequenzverdopplung aus einem Excimer gepumpten Farbstofflaser erhalten werden.

resonatorinternen Etalons eine ausreichend schmale Bandbreite des unverdoppelten Lichtes von 0.36 cm^{-1} erreicht werden.

Nach Durchlaufen mehrerer Verstärkungsstufen wurde das Licht mittels nichtlinearer Prozesse (71) in einem KPB-Kristall ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (92) frequenzverdoppelt. Mit Hilfe eines Dispersionsprismas wurde die Fundamentalfrequenz von der ersten Harmonischen getrennt. Ein Kompensationsprisma sorgte dafür, daß sich der Strahlverlauf zur Meßkammer hin beim Durchstimmen der Wellenlänge nicht änderte. Aus der Linienbreite einer Bande in einem NO-Düsenstrahl (Kap. 3.4.3.) konnte die Bandbreite des verdoppelten Laserlichts zu 0.6 cm^{-1} bestimmt werden.

Das Durchstimmen der Wellenlänge mit einer Schrittweite von $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ erfolgte durch Drehen des Gitters und dazu synchrones Verkippen des Verdopplungs-Kristalls. Dies geschah durch zwei Schrittmotoren, die von einem Mikrocomputer (Lambda Physik 582 E) angesteuert wurden.

Das Laserlicht gelangte über mehrere Umlenkprismen zur Meßkammer. Der weitere Lichtweg zum Anregungsort ist im nächsten Kapitel beschrieben.

Die maximale UV-Pulsenergie betrug etwa 400 µJ . Die zur Anregung von NO-Molekülen tatsächlich eingestrahlte Energie lag unter 40 µJ , um Sättigungseffekte (65) zu vermeiden.

Im Laufe der Messung konnte sich die durchschnittliche Laserleistung um mehr als den Faktor 2 ändern. Ursache dafür war einerseits eine rasche Alterung des verwendeten Farbstoffes und andererseits ein Abweichen vom justierten Strahlverlauf. Daher wurde das Fluoreszenzsignal bezüglich der Pulsenergie normiert. Diese Energie wurde mit einem pyroelektrischen Joulemeter (Molelectron J3-05) hinter einem

Strahlteiler kurz vor dem Eintritt des Laserstrahls in die Meßkammer gemessen. Zusätzlich ließ sich auch die Verstärkung des Farbstofflasers während einer Messung verändern. Dazu konnte mit einer Mikrometerschraube ein nachträglich eingebauter Abschwächer stufenlos seitlich in den Strahlengang des Hauptverstärkers geschoben werden.

Zur Steuerung der gesamten Messung wurde ein Personalcomputer (Commodore 8032-SK) eingesetzt. Von diesem wurde nicht nur der oben erwähnte Steuercomputer für den Farbstofflaser, sondern auch der Excimer-Laser extern getriggert. Ein unnötiges Zünden des Excimers beispielsweise während des eigentlichen Durchstimmens des Farbstofflasers konnte damit verhindert werden. Die Standzeit der Gasfüllung und der Farbstofflösung ließ sich auf diese Weise um etwa 400% erhöhen.

4.6. Nachweisoptik

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Nachweissystem zur Messung der Laserinduzierten Fluoreszenz aufgebaut, nachdem eine früher eingesetzte Konstruktion (80,93) nach Abschluß einer Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Quantenoptik abgebaut wurde.

Abb. 17 zeigt den konstruktiven Aufbau der verwendeten Nachweisoptik. Über einen DN 150 Conflat-Flansch -2- war die Vorrichtung mit der Meßkammer (Abb. 13) verbunden. Mit dieser Optik konnte einerseits das Laserlicht zum Nachweisort gebracht werden und sie diente andererseits zur Auskopplung des Fluoreszenzlichtes.

Sämtliche Metallteile der Diagnostikvorrichtung wurden schwarz vernickelt, um Störlichtreflexionen möglichst gering zu halten.

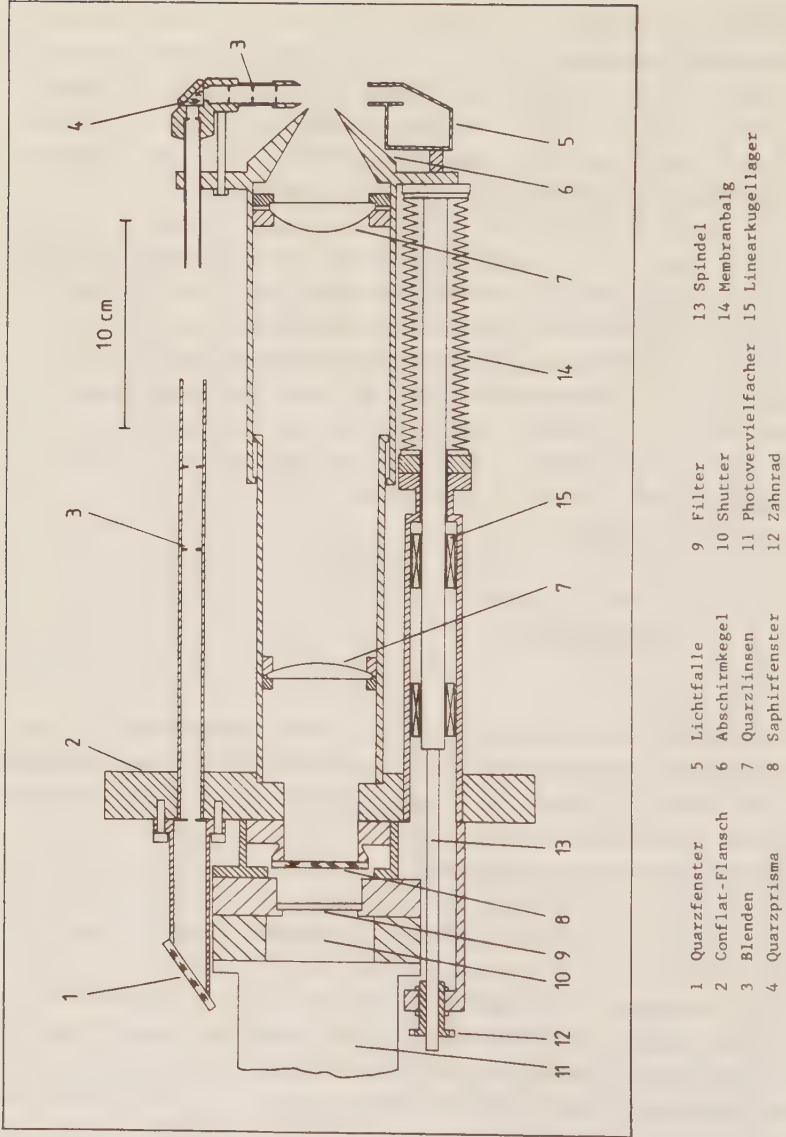


Abb. 17 Konstruktiver Aufbau der verwendeten Nachweisoptik

Das Laserlicht mit der Wellenlänge $\lambda \approx 226 \text{ nm}$ trat durch ein im Brewster-Winkel angebrachtes Quarzfenster -1- in die Meßkammer ein. Als Material für sämtliche Quarzteile wurde wegen seiner hohen Transmission bei dieser Wellenlänge Suprasil 1 verwendet.

Nach dem Passieren mehrerer Blenden -3-, die Streulicht zurückhalten sollten, wurde das Laserlicht durch ein 90° -Quarzprisma -4- umgelenkt und traf senkrecht zur Streuebene auf die nachzuweisenden Teilchen. Entscheidend zur Verminderung des Streulichtes trug die Größe und Anordnung der sich hinter dem Prisma befindlichen Blenden (78) bei.

Ein zweites Prisma konnte wegen seiner hohen Reflektivität nicht zum Auskoppeln des Laserstrahls eingesetzt werden, wie es durch Spiegel bei dem früheren Aufbau (93) möglich war. Stattdessen gelangte der Laserstrahl nach der Anregung in eine Lichtfalle -5-. Diese besteht aus einem Edelstahlkästchen, welches innen mit dem Ruß einer Acetylenflamme geschwärzt wurde.

Um eine korrekte Justierung des eintretenden Laserstrahls bezüglich der Blenden zu ermöglichen, konnte ein mit fluoreszierendem Material beschichtetes Edelstahlblech an den Anregungsort gebracht werden. Dieses Blech war an einem der Molybdän-Steher der Probenhalterung (Kap. 4.4.) befestigt. Durch ein Fenster in der Meßkammer war damit die Kontrolle der Intensitätsverteilung des Laserlichtes möglich.

Das Fluoreszenzlicht der in einem Nachweisvolumen von etwa 3 mm^3 angeregten Moleküle gelangte durch einen Abschirmkegel -6- in ein Linsensystem. Mit zwei Quarzlinsen -7- wurde das Licht durch ein Saphirfenster -8- auf den Photovervielfacher -11- abgebildet.

Entsprechend den Franck-Condon-Faktoren ist ein erheblicher Teil des von NO ausgesandten Fluoreszenzlichtes gegenüber

der Erregerlinie langwellig verschoben (Kap. 3.4.2.). Daher ist mit einem Kantenfilter eine Abtrennung des Fluoreszenzlichtes ($v=0 \rightarrow v''=1,2,\dots$) von Streulicht ($\lambda = v''=0 \rightarrow v=0$) möglich. Ein solcher Filter (Schott UG 5) -9- befand sich zwischen dem Saphirfenster und einem Shutter -10-. Mit letzterem konnte der Photovervielfacher bei Justierarbeiten vor unerwünschtem Lichteinfall geschützt werden.

Der gesamte vordere Teil der Nachweisoptik mit Prisma und erster Quarzlinse konnte mit einer Spindel -13- von außen in Richtung zur Kammermitte um insgesamt etwa 80 mm verschoben werden. Ermöglicht wurde diese Verschiebung durch zwei Membranbälge -14- und die Linearkugellager -15-. Damit war einerseits die Rotationsverteilung der Teilchen im Strahl und damit vor einem Auftreffen auf die Oberfläche zugänglich; andererseits konnte die Zustandsverteilung gestreuter beziehungsweise reaktiv gebildeter Moleküle gemessen werden.

In Abb. 18 ist die geometrische Meßanordnung beim Nachweis gestreuter NO-Moleküle wiedergegeben.

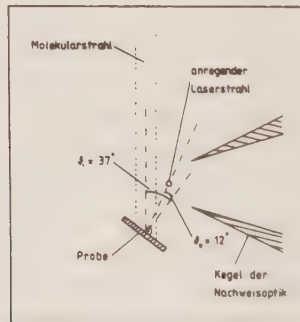


Abb. 18 Geometrische Meßanordnung

Der Molekularstrahl mit einem Durchmesser von 4.5 mm traf unter einem Winkel $\theta_i = 37^\circ$ auf die Probe. Das Anregungs-

volumen befand sich unter einem Winkel von $\vartheta_e = 12^\circ$ zur Oberflächennormale. Die Entfernung zur Probenmitte betrug 10 mm. Damit betrug die Winkelauflösung bei den LIF-Messungen nur etwa 30° .

4.7. LIF-Nachweiselektronik

Das Blockdiagramm der experimentellen Anordnung ist in Abb. 16 wiedergegeben. Das Signal aus dem Photonenvervielfacher gelangte über einen Verstärker (Ortec 9301) zu einem Integrator/Analog-Digital-Konverter (Silena, Modell 7412). Dieses Gerät integrierte das Fluoreszenzsignal über einen Zeitraum von 500 ns. Da die mittlere Lebensdauer der angeregten NO-Moleküle etwa 200 ns (70) beträgt, war durch eine gewisse Verzögerung der Integration eine weitere Abtrennung von Streulichtphotonen möglich. Das Triggersignal lieferte eine schnelle Photodiode (Hamamatsu S 1188) nach einstellbarer Verzögerung (Ortec DB 463). Mit dem gleichen Signal wurde auch ein weiterer Analog-Digital-Konverter getriggert, mit welchem das ebenfalls verstärkte Spannungssignal des Joulmeters digitalisiert wurde. Von einem Personalcomputer wurden anschließend die digitalen Werte für Fluoreszenzsignal und Pulsenergie übernommen. Nach Integration und Mittelung über typischerweise 20 Laserpulse wurden beide Werte gespeichert und während der Messung auf einen Zweikanal-Schreiber gegeben. Die Registrierung eines LIF-Spektrums über 1.7 nm dauerte etwa 2 h 40 min. Um Teile der Spektren mehrfach messen zu können, beziehungsweise um ein zu rasches Altern des Farbstoffes zu verhindern, wurden während einer Messung oft Bereiche, in denen keine Fluoreszenzlinien auftreten oder Linien überlagert sind, nicht registriert.

Eine ausführliche Beschreibung des eingesetzten Laser- und Nachweissystems gibt Mödl (78) in seiner Diplomarbeit.

5. Untersuchungen am System Wasserstoff/Nickel

Die Wechselwirkung von H_2 und D_2 mit Ni(110)- und Ni(111)-Oberflächen ist bis heute in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht worden. Einige wichtige Untersuchungen betrafen Dynamik und Kinetik der Adsorption beziehungsweise Desorption (16,94-98) sowie die Struktur von Adsorbatschichten beziehungsweise adsorbatinduzierte Rekonstruktionen der Metallfläche (99-103). Auf einige dieser Arbeiten sowie auf weitere relevante Untersuchungen wird bei der Darstellung der experimentellen Ergebnisse und deren Diskussion näher eingegangen. Eine umfassende Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Arbeiten und der darin erhaltenen Ergebnisse zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit Nickelflächen wird in Kürze von Christmann (104) vorgelegt werden.

5.1. Streuung von Wasserstoff

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Streuexperimenten mit H_2 -, D_2 - und He-Molekularstrahlen, zum Teil auch in Form von Gasgemischen, an Ni(111) und Ni(110) durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen bezüglich der eingesetzten Strahlen (Kap. 2.2.1.) und der Probenreinigung (Kap. 4.4.1.) sind an anderer Stelle dargestellt worden. Die Molekularstrahlen mit einem Durchmesser an der Probe von etwa 1.5-2 mm und einer Winkeldivergenz von unter 0.1° treffen unter einem Winkel ϑ_i gemessen zur Oberflächennormalen auf den Nickelkristall mit der $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Ni(110)) beziehungsweise $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung (Ni(111)) in der Streuebene (Abb. 20, 21). Zur Abtrennung des nach Chemisorption von der Oberfläche wieder desorbierenden Wasserstoffs von den elastisch beziehungsweise direkt-inelastisch gestreuten Molekülen wurden die Messungen mit

moduliertem Molekularstrahl ($v=63$ Hz) durchgeführt und das Meßsignal mittels eines Lock-In-Verstärkers aufgezeichnet (Kap. 3.2). So tragen auf Grund der dabei eintretenden Amplituden-Demodulation nach /19/ assoziativ desorbierende Moleküle im Falle des Ni(110) und einer Oberflächentemperatur von 400 K wegen ihrer endlichen Verweilzeit auf der Oberfläche nur mit etwa einem Prozent zum modulierten Signal bei. Da diese Moleküle von der Oberfläche in Form einer einfachen Kosinus-Verteilung (Ni(110), Kap. 5.3.2.) desorbieren, kann ihr Beitrag in den Auftragungen der gestreuten Intensitäten im Vergleich zu den zum Teil stark gerichteten Anteilen elastischer oder direkt-inelastischer Streuung vernachlässigt werden. Entsprechendes gilt wegen des sehr viel kleineren Haftkoeffizienten auch für Ni(111).

Nach der Streuung werden die Teilchen mit einem Massenspektrometer mit einem Winkelauflösungsvermögen von etwa 5° nachgewiesen. Dieser Wert konnte durch entsprechende Messungen einfallender beziehungsweise spekulär gestreuter He-Strahlen (Abb. 19) bestimmt werden.

Die spekulär gestreute Intensität thermischer Helium- und Wasserstoffstrahlen ist ein äußerst empfindliches Maß für die Beschaffenheit einer Oberfläche. So führen schon geringe Mengen adsorbierter Moleküle zu einer deutlichen Abnahme der elastischen Streuung (105). Die hohe Reflektivität, welche bei der Helium-Streuung an den hier untersuchten Flächen durch Präparation und Reinigung der Kristalle erzielt werden konnte, ist bereits an einer anderen Stelle erwähnt worden (Kap. 4.4.1.). Um nun auch den Einfluß adsorbierten Wasserstoffs während der Streuexperimente möglichst gering zu halten, wurde im Falle des Ni(110) bei einer Oberflächentemperatur von 400 K gearbeitet. Auf Grund der vergleichsweise schwachen Chemisorptionsbindung des Wasserstoffs an dieser Fläche (Kap. 5.3.1., (95)) lag die Bedeckung bei den eingesetzten Strahlintensitäten unter 0.01 Monolagen.

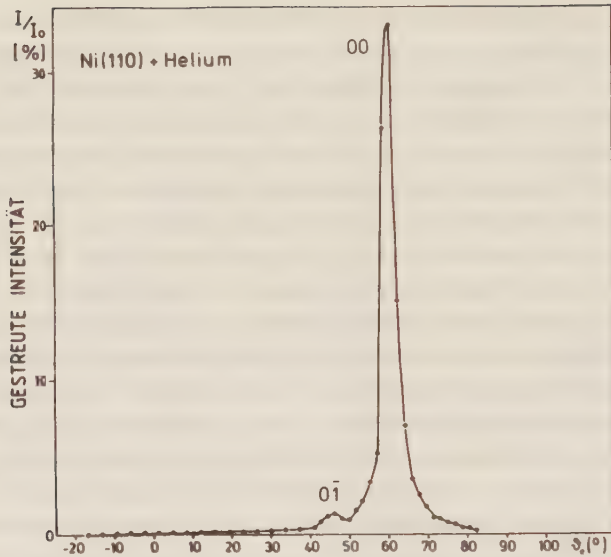


Abb. 19 Winkelverteilung von He gestreut an Ni(110) in $\langle 001 \rangle$ -Richtung; $\theta_i = 60^\circ$, $T_s = 200$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 65$ meV

Die thermische Abschwächung der elastischen Streuung (106, 107) erschwert mit zunehmender Oberflächentemperatur den Nachweis insbesondere der in höherer Ordnung gebeugten Intensität. Daher konnte eine entsprechend hohe Oberflächentemperatur, bei der die Fläche adsorbatfrei bleibt, bei der Streuung an Ni(111) nicht eingehalten werden. Stattdessen wurde bei $T_s = 420$ K gearbeitet und die Fläche bei jedem Meßwinkel nur für maximal 10-15 s dem Molekularstrahl ausgesetzt. In dem Zeitintervall, in dem das Massenspektrometer in eine neue Position bewegt wurde, konnte chemisorbierter Wasserstoff vollständig desorbieren. Um das Ausmaß der Abschwächung der elastischen Streuung durch den adsorbierten Wasserstoff zu überprüfen, wurde die spekulare Intensität über einen im Vergleich zur vorhergehend beschriebenen Messung längeren Zeitabschnitt registriert. Dabei ergab sich nach einer Zeitdauer von 45 s eine Abschwächung um 10%.

Nach ausreichender Zeit für die Desorption wurde nach dem Öffnen der schwenkbaren Klappe in der zweiten Pumpstufe (Kap. 4.2.) wieder das Ausgangssignal gemessen.

Estermann und Stern (108) beobachteten 1930 bei der Streuung thermischer Wasserstoff-Molekularstrahlen an der (100)-Fläche von LiF zum erstenmal deutliche Beugungserscheinungen. Ausgehend von diesen Experimenten wurden dann entsprechende Untersuchungen zur molekularen Streuung und Beugung leichter Moleküle an Ionenkristallen in größerem Umfang erst wieder nach 1970 durchgeführt, beginnend mit einer Arbeit von O'Keefe am System $H_2/D_2/LiF(001)$ (109,110). 1975 gelang Rowe und Ehrlich (42) bei der Beugung von Wasserstoff an $MgO(001)$ der Nachweis einer Translations-Rotations-Energieübertragung. Die ersten Beugungseffekte bei der Streuung molekularen Wasserstoffs an einer reinen Metallfläche wurden 1976 von Boato et al. an $Ag(111)$ beobachtet (111).

Im Falle einer elastischen Streuung, bei der ein Energieaustausch mit dem Festkörper durch Phononen- oder Elektron-Loch-Paar-Anregung nicht stattfindet, ist der Wellenvektor $\vec{k} = m\vec{v}/\hbar$ nach der Streuung $\vec{k}_f \equiv (\vec{k}_f^{\parallel}, \vec{k}_f^{\perp})$ mit dem Wellenvektor des einfallenden Strahls $\vec{k}_i \equiv (\vec{k}_i^{\parallel}, \vec{k}_i^{\perp})$ durch Energie- und Impulserhaltung verbunden:

$$\vec{k}_i^2 = \vec{k}_f^2 + \frac{2m}{\hbar} \cdot \{E(J_f) - E(J_i)\} \quad /31/$$

$$\vec{k}_f^{\parallel} = \vec{k}_i^{\parallel} + \vec{G} \quad /32/$$

- m Masse des gestreuten Moleküls
- E(J) Rotationsenergie des gestreuten Moleküls in
Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J
- $\vec{k}^{\parallel}$ Komponente des Wellenvektors parallel zur
Oberfläche
- $\vec{G}$ Reziproker Gittervektor parallel zur Oberfläche
und in der Streuebene

Der reziproke Gittervektor $\vec{G}$ ist durch die Oberflächenperiodizität d mit $2\pi/d$ gegeben. Diese beträgt für Ni(111) in $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung 216 pm und für Ni(110) in $\langle 001 \rangle$ -Richtung 352 pm (112). Gleichung /31/ schließt die Möglichkeit einer Änderung des Rotationszustandes ($J_i - J_f$) auf Grund einer Kopplung von Translations- und Rotationsbewegung mit ein. Die Winkel, unter denen bei der Streuung gebeugte Intensitäten zu erwarten sind, können aus den Gleichungen /31/ und /32/ einfach erhalten werden. So wurden die berechneten Energien der eingesetzten Wasserstoff-Molekularstrahlen durch die Position der Beugungsintensitäten überprüft (Kap. 2.2.1.2., Abb. 3).

Das Auftreten von Beugungserscheinungen an Metallen bei der mit einer Änderung des Rotationszustandes verbundenen Streuung wurde beispielsweise an Ag(111) für verschiedene Isotope des Wasserstoffmoleküls untersucht (113). Solche Experimente ermöglichen die Bestimmung des Energieübertrags zwischen unterschiedlichen Freiheitsgraden des auftretenden Moleküls ohne Beteiligung inelastischer Prozesse mit dem Festkörper. Mit der Untersuchung entsprechender Effekte bei der Streuung schwerer Moleküle an einer Oberfläche befaßt sich ein anderer Teil der vorliegenden Arbeit (Kap. 6., 7.).

Während die Autoren der oben erwähnten Untersuchung (113) im Falle des HD überwiegend rotations-inelastische Beugung beobachteten, waren derartige Effekte bei der H_2 - und D_2 -Streuung kaum erkennbar. Grund für diesen Unterschied ist die Verschiebung des Massenschwerpunktes in Bezug zum geometrischen Mittelpunkt im HD-Molekül. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen konnten bei der hier untersuchten Streuung von H_2 und D_2 an Ni(111) und Ni(110), mitverursacht durch das zu geringe Auflösungsvermögen des Massenspektrometers und die nicht ausreichende Monochromasie des einfallenden Molekularstrahls, rotations-inelastische Beu-

gungsintensitäten nicht nachgewiesen werden. Aus dem gleichen Grund scheiterten Versuche zur Rotations-vermittelten-selektiven-Adsorption und zur Beugungs-vermittelten-selektiven-Adsorption (114).

Eine Translations-Vibrations-Energieübertragung kann wegen der thermischen Energie der eingesetzten Molekularstrahlen ($\langle E_{\text{kin}} \rangle \leq 120$ meV) und der für eine Vibrationsanregung $v_i=0 \rightarrow v_f=1$ benötigten Energien (H_2 : 515 meV; D_2 : 370 meV (18)) ausgeschlossen werden.

In den Abbildungen 20 und 21 sind die Winkelverteilungen von Wasserstoff gestreut an Ni(110) und Ni(111) wiedergegeben. Die Winkelverteilungen sind zum einen charakterisiert durch eine spekulare elastische Streuung und deutlich hervortretende Beugungsintensitäten höherer Ordnung. Ursache für die in Abb. 20 erkennbare Verbreiterung der gebeugten Intensitäten ($0\bar{1}$, $0\bar{2}$) im Vergleich zum elastisch gestreuten Anteil (00) ist die Geschwindigkeitsverteilung im einfallenden Molekularstrahl ($\Delta v/v = \Delta \vec{k}_i / \vec{k}_i \approx 21\%$) (115).

Zum anderen erkennt man unter diesem elastischen Anteil, besonders deutlich im Falle des Ni(110) (Abb. 20), eine spekulär gerichtete, inelastische Intensität. Schließlich tritt auch noch eine diffuse Streuung auf, die neben der Beugung höherer Ordnung Ursache für die jenseits der Probennormalen ($\vartheta_f < 0^\circ$) gemessene Intensität ist. Ein solcher diffuser Anteil wird auch im Falle der He-Streuung (Abb. 19), verursacht durch Oberflächenrauigkeit, beobachtet. Wegen der oben erwähnten Demodulation sind in den Winkelverteilungen Intensitäten, die von zunächst chemisorbiertem und anschließend wieder desorbiertem Wasserstoff herrühren, nicht enthalten.

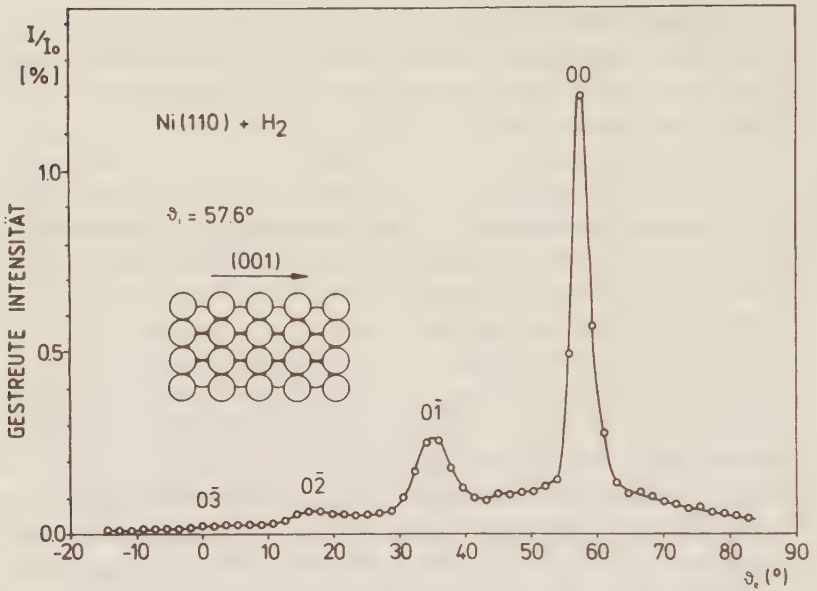


Abb. 20 Winkelverteilung von H_2 gestreut an Ni(110) in $\langle 001 \rangle$ -Richtung; $\vartheta_i = 57.6^\circ$, $T_s = 400$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 43$ meV ($H_2:D_2 = 1:1$ Strahl), Oberflächenperiodizität $d = 352$ pm

Eine quantitative Bestimmung des Flusses in die einzelnen Streukanäle war nicht möglich. Zum einen ist die genaue Auftrennung der einzelnen Kanäle, insbesondere im Falle des Ni(111), nur bedingt möglich; zum anderen erschwert das für solche Messungen vergleichsweise schlechte Auflösungsvermögen des Massenspektrometers die exakte Bestimmung der Streuverteilungen. Schließlich ermöglicht der bestehende experimentielle Aufbau nur die Messung der Winkelverteilungen innerhalb der Streuebene. Für eine korrekte Integration ist jedoch die Detektion außerhalb dieser Ebene wegen des möglichen Auftretens weiterer Beugungsintensitäten und zur Ermittlung der Breite von gestreuten beziehungsweise gebeugten Intensitäten notwendig (116).

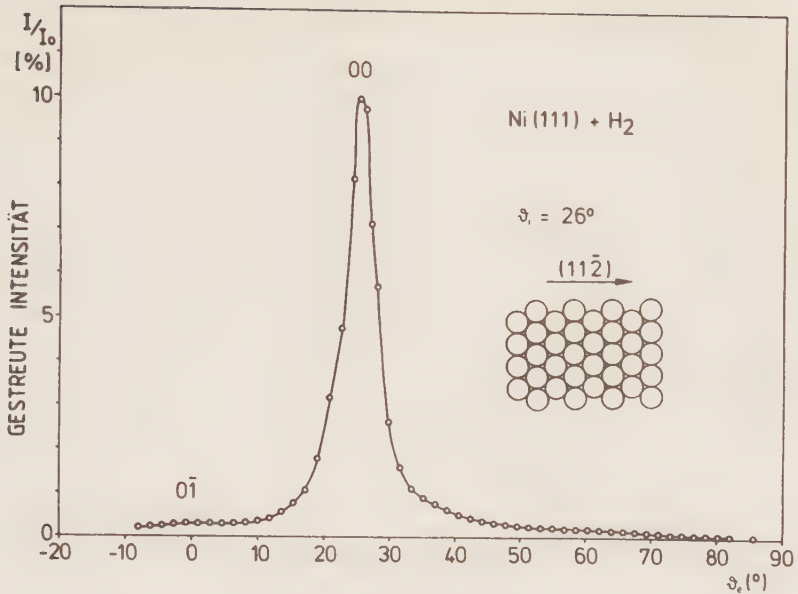


Abb. 21 Winkelverteilung von H_2 gestreut an $Ni(111)$ in $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung; $\theta_i = 26^\circ$, $T_s = 420$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 43$ meV ($H_2:D_2 = 1:1$ Strahl), Oberflächenperiodizität $d = 216$ pm

Verglichen mit der Streuung von Helium an $Ni(110)$ (Abb. 19) wird im Falle des Wasserstoffs (H_2 : Abb. 20; D_2 : Abb. 22), bezogen auf die elastische spekulare Intensität, ein wesentlich größerer Anteil gebeugt. Ein entsprechendes Ergebnis findet man auch für die Streuung an $Ni(111)$ (Abb. 21, 23). Eine Erörterung dieses Befundes erfolgt im Rahmen der Diskussion (Kap. 5.5.1.).

Wegen der im Vergleich zur offenen $Ni(110)$ -Fläche wesentlich geringeren Korrugation der dicht gepackten $Ni(111)$ -Fläche ist in Abb. 21 die $0\bar{1}$ -Beugungsintensität nur wenig ausgeprägt.

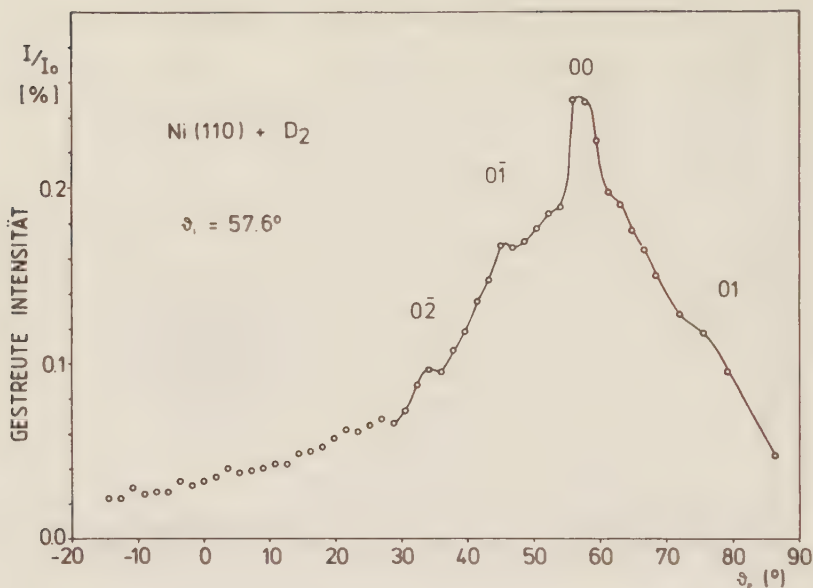


Abb. 22 Winkelverteilung von D_2 gestreut an Ni(110) in $\langle 001 \rangle$ -Richtung; $\theta_i = 57.6^\circ$, $T_s = 400$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 85$ meV ($H_2:D_2 = 1:1$ Strahl), Oberflächenperiodizität $d = 352$ pm

Der in den Winkelverteilungen neben den Beugungsintensitäten erkennbare inelastische Untergrund wird verursacht durch einen Energieübertrag zwischen der Oberfläche und den molekular gestreuten Teilchen während eines Einzelstoßes. Mehrfachstöße können bei diesem System wegen des kleinen Verhältnisses von Gasmasse zur Masse eines Oberflächenatoms vernachlässigt werden (2). Dieser Energieaustausch kann dabei entweder durch die Anregung eines Elektron-Loch-Paares erfolgen oder durch die Anregung beziehungsweise Vernichtung von Phononen. In erster Näherung sollte die Elektron-Loch-Paar-Anregung, im Gegensatz zu einer Wechselwirkung mit den Phononen, nicht von der Masse der gestreuten Teilchen abhängig sein, sondern stattdessen von der Zeitdauer der Wechselwirkung mit dem Festkörper.

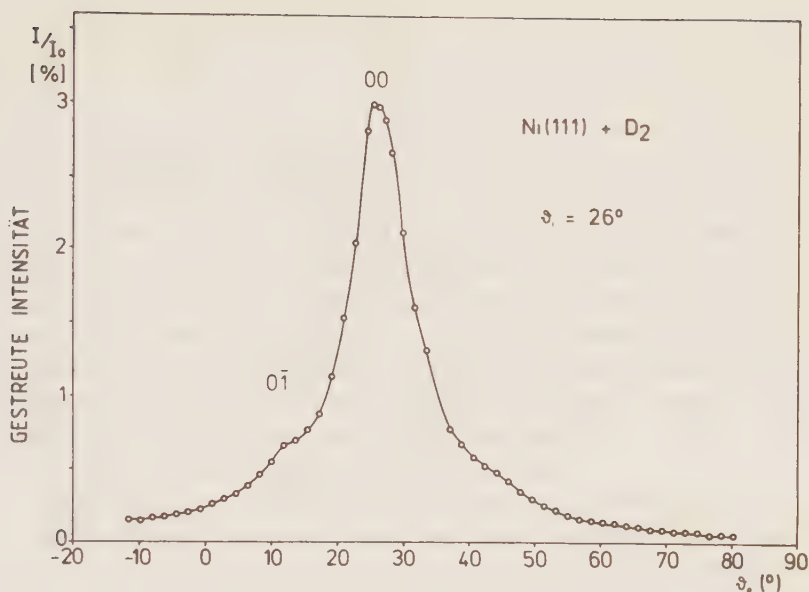


Abb. 23 Winkelverteilung von D_2 gestreut an Ni(111) in $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung; $\theta_i = 26^\circ$, $T_s = 420$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 85$ meV ($H_2:D_2 = 1:1$ Strahl), Oberflächenperiodizität $d = 216$ pm

Um einen möglichen Einfluß der Masse der gestreuten Teilchen feststellen zu können, wurden die Experimente mit einem gemischten, aus den beiden Wasserstoffisotopen H_2 und D_2 bestehenden, Molekularstrahl durchgeführt. In diesem Strahl besitzen beide Gase die gleiche Geschwindigkeit und verbringen damit auch die gleiche Zeit im Bereich des Wechselwirkungspotentials mit der Oberfläche. In den Abbildungen 22 und 23 sind die Winkelverteilungen nach der Streuung von Deuterium aus dem gemischten Strahl an Ni(110) und Ni(111) wiedergegeben. Wie ein Vergleich mit den Abbildungen 20 und 21 zeigt, wird an beiden Flächen verglichen mit H_2 ein deutlich kleinerer Anteil von D_2 elastisch gestreut beziehungsweise gebeugt.

Die thermische Bewegung der Atome des Festkörpers führen zu einer Verminderung der spekularen, elastischen Streuung. Eine solche Abnahme kann bei der Streuung oder Beugung leichter Atome und Moleküle mit dem aus der Röntgen- oder Neutronenbeugung her bekannten Debye-Waller-Faktor beschrieben werden (106,107). Bei der Untersuchung dieser Abschwächung am System $H_2/He/Ni(110)$ in Funktion der Oberflächentemperatur finden Wilsch und Rieder (83) in der Nähe der Curie-Temperatur von Nickel ($T_c = 631$ K (112)) ein deutliches Abweichen von dem normalen Debye-Waller-Verhalten. An den hier untersuchten Flächen konnte ein solches Verhalten nicht festgestellt werden. Die elastisch gestreute Intensität nimmt monoton mit wachsender Oberflächentemperatur ab. Ursache für die Beobachtungen von Wilsch und Rieder dürfte eine Verunreinigung ihrer Probe mit Kohlenstoff sein, dessen Segregation an die Oberfläche in der Nähe der Curie-Temperatur von Jach und Hamilton (85) untersucht worden ist. In einem nachfolgenden Kapitel (5.4.2.) wird diese Kohlenstoff-Segregation und ihr Einfluß auf die Hd-Bildungsrate ausführlich behandelt.

5.2. Der Haftkoeffizient der dissoziativen Adsorption

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an $Ni(111)$ und $Ni(110)$, womit an dieser Stelle die Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Bedeckung, der Masse des Gases, der Temperatur der Oberfläche und der Energie des einfallenden Molekularstrahls gemeint ist, wurde überwiegend mit der Methode der thermischen Desorption, zum Teil auch mit der H_2-D_2 -Austauschreaktion untersucht. Im Folgenden werden die diesbezüglichen Ergebnisse zunächst für $Ni(110)$ und daran anschließend für $Ni(111)$ dargestellt.

5.2.1. Ni(110)

Ein der Sättigungsbedeckung entsprechendes TD-Spektrum von D_2 an Ni(110) ist in Abb. 24 gezeigt. Die Fläche wurde dazu einer Dosis von 3 L (1 Langmuir = $1 \cdot 10^{15} D_2 \text{ cm}^{-2}$) bei einer Oberflächentemperatur von 155 K ausgesetzt. Die Aufheizrate β betrug 10 K/s. Auf Zuordnung und Entstehung der einzelnen Desorptionszustände soll in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden. Eine ausführliche Untersuchung geordneter Adsorptionsphasen von Wasserstoff auf Ni(110) wurde vor kurzem von Penka (117) mit den Methoden TDS und LEED durchgeführt.

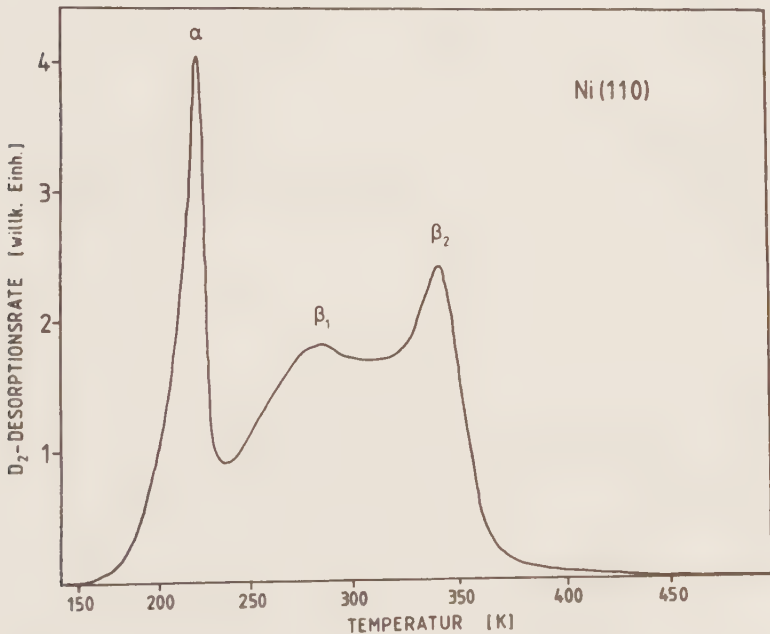


Abb. 24 Thermisches Desorptionsspektrum nach Sättigung einer Ni(110)-Fläche mit D_2 ; Dosis: 3 L, $\beta = 10$ K/s

Die Sättigungsbedeckung θ_{sat} an Ni(110) konnte mit LEED-Messungen (117) und mit der "Nuclear Reaction Analysis" (15) zu 1.5 ML (1 ML = $1.14 \cdot 10^{15}$ Atome cm^{-2}) bestimmt werden. Mit dem Literaturwert von 0.96 für den Anfangshaftkoeffizienten (16) kann damit die Intensität der eingesetzten Molekularstrahlen bestimmt werden (Kap. 2.2.1.1.). Ein Vergleich der Flächen von TD-Spektren mit diesem Sättigungsspektrum ermöglicht die Bestimmung der relativen Bedeckung nach unterschiedlicher Dosis von Wasserstoff. In einem Bereich, in welchem der Haftkoeffizient unabhängig von der Bedeckung ist, bei sehr kleinen Dosen beziehungsweise kleinen Bedeckungen, ist die Fläche der TD-Spektren ein direktes Maß für den Haftkoeffizienten.

5.2.1.1. Einfluß der Bedeckung

Die Abhängigkeit der Bedeckung von der Dosis bei der Adsorption von Wasserstoff an Ni(110) ist in Abb. 25 wiedergegeben. Durch graphisches Differenzieren der gezeigten Kurve kann nach

$$s(\theta) = \frac{d\theta}{dt} / I_0 \quad /33/$$

der Haftkoeffizient als Funktion der Bedeckung bestimmt werden. In Abb. 26 ist der relative Haftkoeffizient s/s_0 gegen die relative Bedeckung $\theta/\theta_{\text{sat}}$ aufgetragen. In Übereinstimmung mit der Untersuchung von Penka (117) bleibt der Haftkoeffizient bis zu einer Bedeckung von etwa 0.6 ML konstant. Demzufolge ist eine Korrektur der über TD-Spektren bestimmten Werte für den Anfangshaftkoeffizienten in diesem Bedeckungsbereich nicht erforderlich. Die beobachtete Abhängigkeit $s=f(\theta)$ kann mit der Adsorption über einen sogenannten äußeren "Precursor"-Zustand (53-55) erklärt werden. Das entsprechende Modell von Kisliuk wird in der Diskussion näher erläutert (Kap. 5.5.2.).

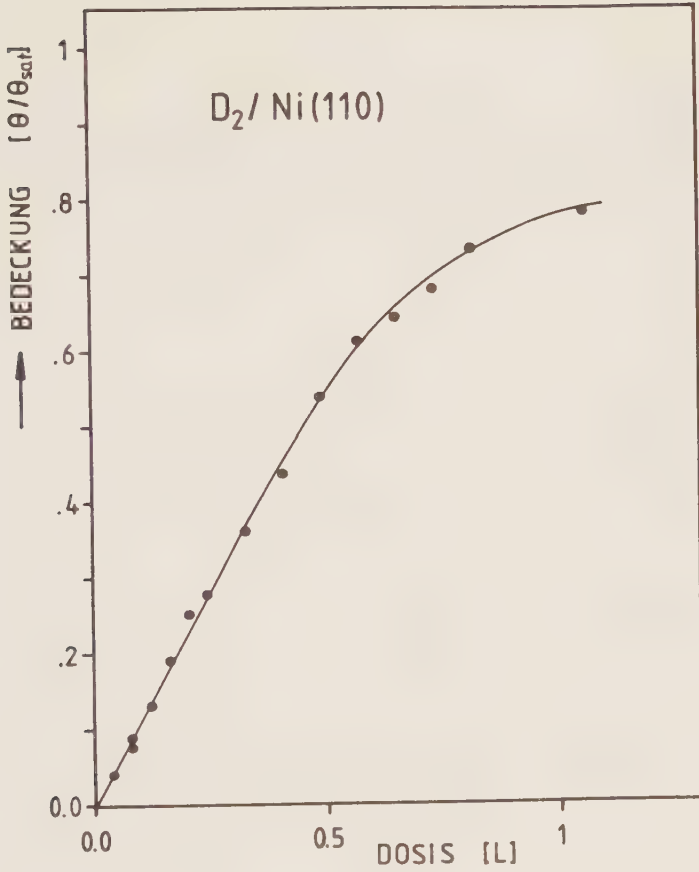


Abb. 25 θ - Dosis - Relation für die Adsorption von Deuterium auf Ni(110)

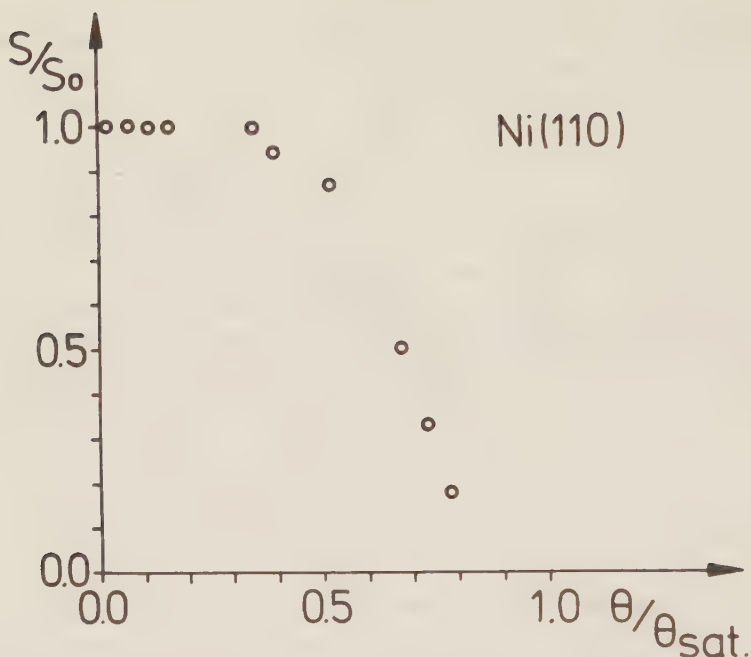


Abb. 26 Abhängigkeit des relativen Haftkoeffizienten von der relativen Bedeckung für D_2 an Ni(110); $T_s = 155$ K

5.2.1.2. Einfluß der Oberflächentemperatur

Die Messung der Abhängigkeit $s_0 = f(T_s)$ erfolgte je nach Temperaturbereich auf unterschiedliche Weise:

I) $T_s < 325$ K

Die mit einer konstanten Dosis erreichbare Bedeckung wurde bei unterschiedlichen Temperaturen aus TD-Spektren bestimmt.

II) $T_s > 400 \text{ K}$

Oberhalb von 400 K für Ni(110) kann wegen der dann rasch erfolgenden Desorption der stationäre Bedeckungsgrad vernachlässigt werden. In diesen Bereichen ist daher die mit einem gemischten H_2/D_2 -Strahl gemessene HD-Bildungsrate (Kap. 5.4.2.) ein direktes Maß für s_0 .

III) $325 < T_s < 400 \text{ K}$

Auf Grund der Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung ist die HD-Bildungsrate in diesem Temperaturintervall verringert. Bei bekannter Strahlintensität kann über veröffentlichte Adsorptionsisothermen (95) und die gemessene $s=f(\theta)$ -Abhängigkeit auf s_0 zurückgerechnet werden. Die resultierenden Werte sind jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet.

In Abb. 27 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Bedingt durch die eingesetzten Meßmethoden kann die Größe der Haftkoeffizienten unterhalb und oberhalb von 325 K nur relativ zueinander bestimmt werden. In Abb. 27 ist daher $s_0(219 \text{ K}) = s_0(400 \text{ K}) = 0.96$ gesetzt. Für Ni(110) ist im gesamten Temperaturbereich $150 < T_s < 750 \text{ K}$ ein Einfluß der Oberflächentemperatur auf die Anfangshaftwahrscheinlichkeit nicht feststellbar.

5.2.1.3. Einfluß der kinetischen Energie

Mit der Molekularstrahlmethode kann der Einfluß der kinetischen Energie auf die Adsorptionswahrscheinlichkeit sehr gut untersucht werden. Im Unterschied zu einer Adsorption aus einem Gas mit einer breiten, isotropen Geschwindigkeitsverteilung treffen die Moleküle nur unter einem engen,

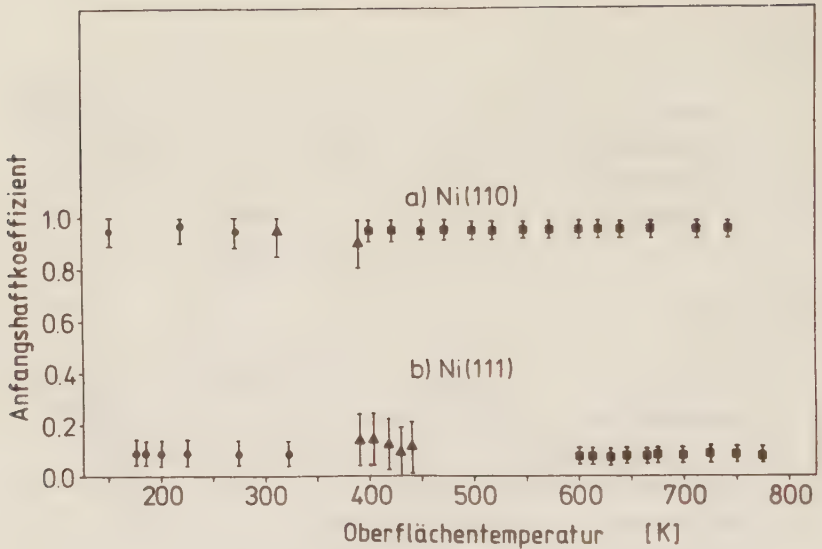


Abb. 27 Abhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten für Wasserstoff von der Oberflächentemperatur bei konstanter mittlerer kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 65 \text{ meV}$;
(a) Ni(110); (b) Ni(111)

definierten Winkel auf die Oberfläche. Darüber hinaus besitzen die Moleküle in einem Düsenstrahl eine vergleichsweise schmale, durch die Expansionsbedingungen bestimmte Geschwindigkeitsverteilung. Die kinetische Energie des Teilchenstrahls senkrecht zur Oberfläche $\langle E_1 \rangle$ kann somit auf zwei voneinander unabhängigen Wegen variiert werden: Zum einen durch Änderung des Einfallswinkels ϑ_i , gemessen zur Oberflächennormalen, und zum anderen durch Änderung der Translationsenergie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ des einfallenden Molekularstrahls. Über die Abhängigkeit

$$\langle E_1 \rangle = \frac{1}{2} m \{ \langle v_{\text{strahl}} \rangle \cos \vartheta_i \}^2 \quad /34/$$

ist ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Methoden gegeben.

Die Untersuchung an der Ni(110)-Fläche wurde durch Variation des Einfallswinkels durchgeführt. Bei dieser Messung wurde mit einem Molekularstrahl gearbeitet, dessen Durchmesser größer als die Probe war. Unter diesen Bedingungen ändert sich der auf den Kristall treffende Fluß mit $I = I_0 \cdot \cos \vartheta_i$. Die Oberfläche wurde nun bei unterschiedlichen Einfallswinkeln beiderseits der Probennormalen ($-50^\circ < \vartheta_i < +50^\circ$) einer konstanten Dosis ausgesetzt. Die daran anschließende Desorption erfolgte unter einem konstanten Winkel $\vartheta_e = 90^\circ$ zum Massenspektrometer. In Abb. 28 ist das Ergebnis mehrerer Messungen für Ni(110) aufgetragen. Die $\cos \vartheta_i$ -Abhängigkeit der Intensität dissoziativ adsorbierten Wasserstoffs wird verursacht durch eine entsprechende Änderung des auf die Probe treffenden Flusses bei gleichzeitig konstantem s_0 . Aus Abb. 28 ergibt sich mit /34/ und $\langle E_{kin} \rangle = 65$ meV eine Unabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten von $\langle E_1 \rangle$ in dem Bereich 10 meV $< \langle E_1 \rangle < 65$ meV.

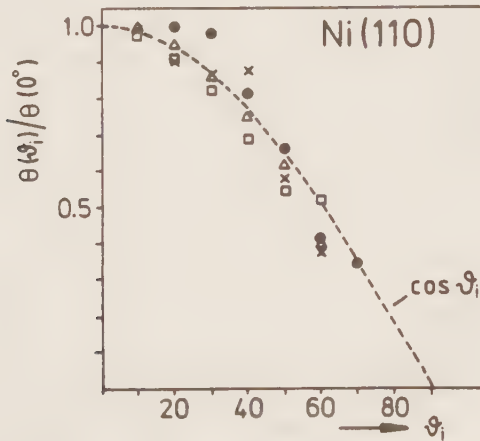


Abb. 28 Abhängigkeit der relativen Bedeckung an Wasserstoff auf Ni(110) nach einer Adsorption mit unterschiedlichem Einfallswinkel ϑ_i gemessen zur Oberflächennormale; $\varnothing_{Strahl} > \varnothing_{Probe}$

Diese Unabhängigkeit des Haftkoeffizienten von der kinetischen Energie an Ni(110) wurde dazu benutzt, die Zunahme der Strahlintensität beim Abkühlen der Düsentemperatur T_D zu bestimmen. In Abb. 29 sind die nach der Adsorption über einen konstanten Zeitraum erzielten Bedeckungen gegen T_D aufgetragen. Wegen der Unabhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung ($\theta < 0.6$ ML, Kap. 5.2.1.1.) sind diese Werte proportional zur Strahlintensität.

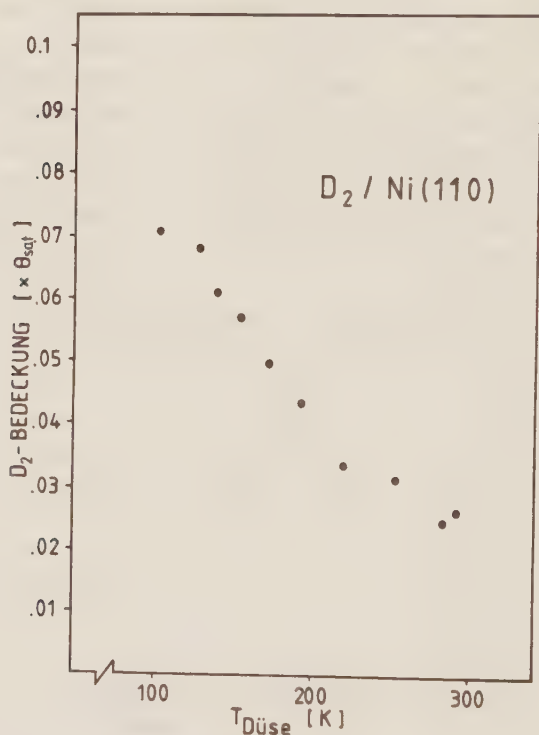


Abb. 29 Abhängigkeit der mit einer Dosis konstanter Zeitdauer an D_2 auf einer Ni(110)-Fläche erreichbaren Bedeckung an Deuterium und damit der Strahlintensität von der Düsentemperatur

5.2.2. Ni(111)

Ein TD-Spektrum von D_2 an Ni(111), welches der Sättigungsbedeckung von 1.0 ML (16) ($1 \text{ ML} = 1.86 \cdot 10^{15}$) entspricht, ist in Abb. 30 gezeigt. Die Zuordnung der Desorptionszustände erfolgte wiederum in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen dieses Systems (118,16). Wegen des wesentlich kleineren Haftkoeffizienten von Wasserstoff an Ni(111) erfolgte die Dosierung von $17 \cdot 10^3 \text{ L}$ für die Sättigungsbedeckung nicht, wie in allen anderen Experimenten, mit dem Molekularstrahl, sondern durch Füllen der gesamten Meßkammer mit einem Wasserstoff-Partialdruck von $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1.5 \cdot 10^{-5} \text{ torr}$).

Der Anfangshaftkoeffizient eines thermischen Gases von Wasserstoff an der Ni(111)-Fläche beträgt etwa 0.05 (16). Für Ni(111) wird in der vorliegenden Arbeit durch Vergleich

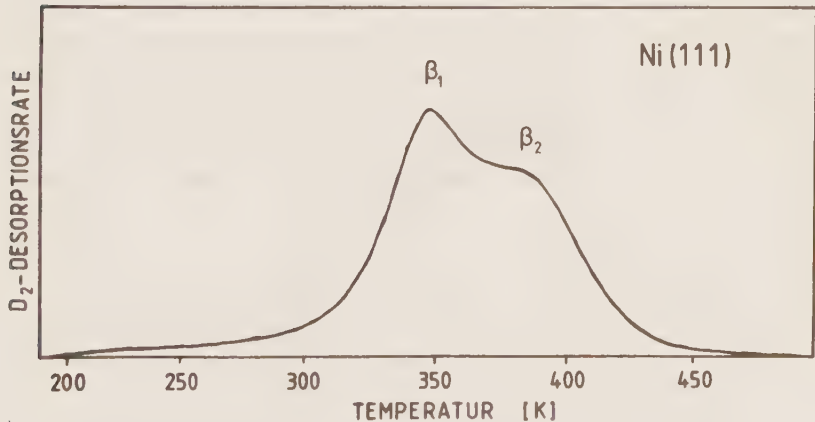


Abb. 30 Thermisches Desorptionsspektrum nach Sättigung einer Ni(111)-Fläche mit D_2 ; Dosis: 17000 L, $\beta=14 \text{ K/s}$

mit dem Wert von $s_o = 0.96$ für Ni(110) der Anfangshaftkoeffizient von Wasserstoff mit einer mittleren kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche von $\langle E_1 \rangle = 65$ meV und bei einer Oberflächentemperatur von 200 K zu $s_o = 0.09 \pm 0.04$ abgeschätzt (vergleiche auch Kap. 5.2.2.4.).

5.2.2.1. Einfluß der Bedeckung

Die TD-Spektren in Abb. 31 wurden nach der Adsorption unterschiedlicher Mengen von Wasserstoff auf Ni(111) erhalten. Die durch Integration erhaltenen Bedeckungen sind, zusammen mit weiteren Daten, in Abb. 32 gegen die Dosis aufgetragen. Die sich daraus ergebende Abhängigkeit des relativen Haftkoeffizienten von der Bedeckung ist in Abb. 33 dargestellt. Das rasche Absinken von s/s_o schon bei sehr kleinen Bedeckungen, wie es auch von Winkler und Rendulic (16) beobachtet wurde, macht bei diesem System im Unterschied zu Ni(110) eine Korrektur der bei endlicher Bedeckung aus TD-Spektren ermittelten Werte für den Haftkoeffizienten notwendig. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Winkler und Rendulic (16) sinkt der relative Haftkoeffizient schon bei $\theta < 0.5$ ML auf Werte unter 0.1. Dieses Resultat stimmt jedoch mit früheren, von Behm (118) durchgeführten Messungen überein.

5.2.2.2. Einfluß der Masse

Durch Vergleich der Flächen unter TD-Spektren von D_2 und H_2 nach der Adsorption an Ni(111) konnte ein Einfluß der Masse auf die Haftwahrscheinlichkeit untersucht werden. Die Messung erfolgte dabei mit zwei Molekularstrahlen gleicher kinetischer Energie und damit unterschiedlicher Geschwin-

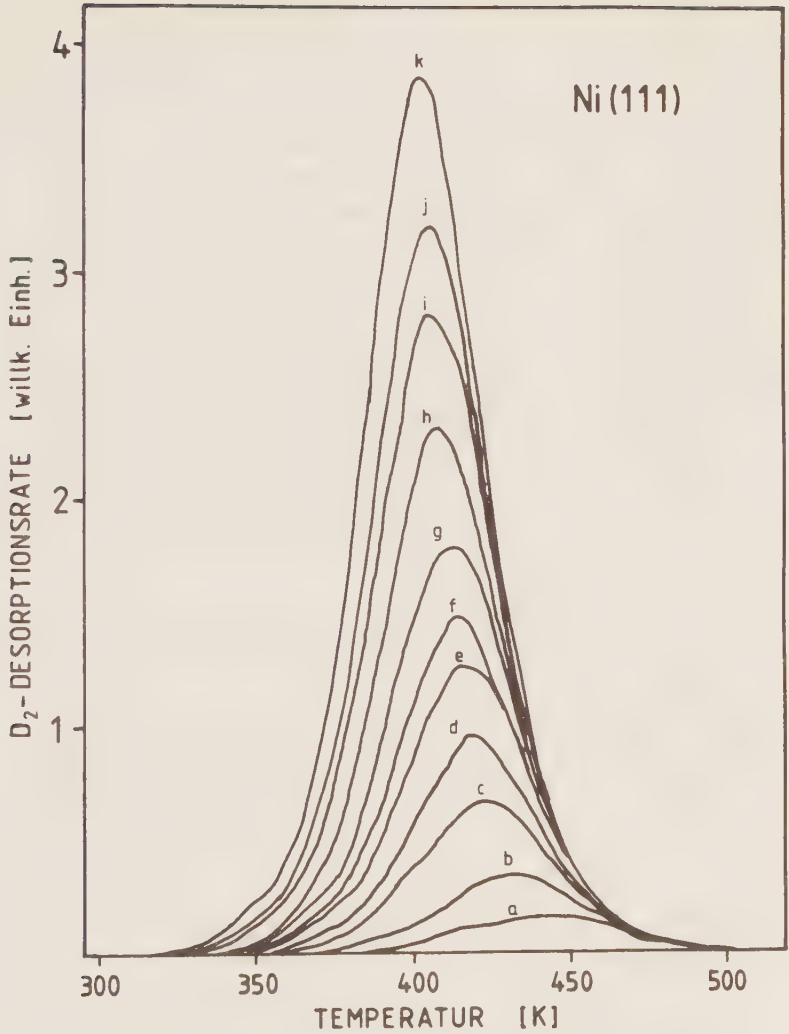


Abb. 31 Thermische Desorptionsspektren von $D_2/Ni(111)$;
Dosis: a: 0.09 L, b: 0.18 L, c: 0.36 L, d: 0.54 L,
e: 0.73 L, f: 0.91 L, g: 1.09 L, h: 1.45 L,
i: 1.81 L, j: 2.18 L, k: 2.72 L; $\beta=14$ K/s

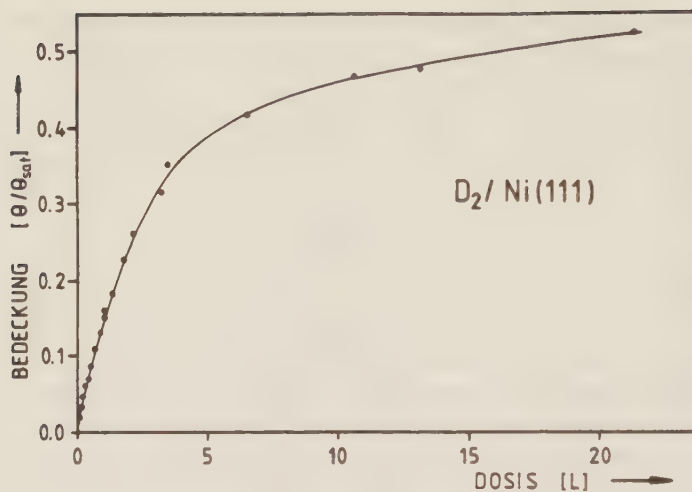


Abb. 32 θ - Dosis - Relation für die Adsorption von Deuterium auf $\text{Ni}(111)$

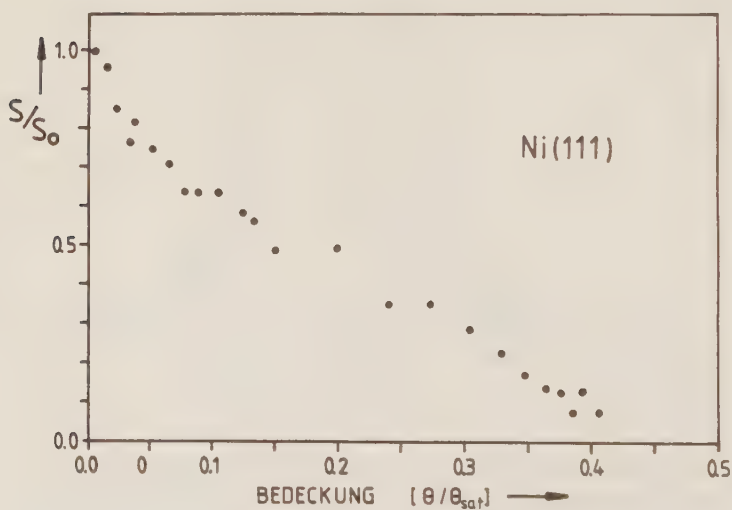


Abb. 33 Abhängigkeit des relativen Haftkoeffizienten von der relativen Bedeckung für D_2 an $\text{Ni}(111)$; $T_s = 273 \text{ K}$

digkeit. Neben der Kenntnis der Nachweisempfindlichkeit für die beiden Isotopen im Massenspektrometer ist wegen der Dichte-Abhängigkeit des Signals (siehe Kap. 6.1.) auch eine Abschätzung der Geschwindigkeit sowohl der auftreffenden als auch der desorbierenden Teilchen notwendig. Die Annahme eines Geschwindigkeitsverhältnisses $v_{D_2}/v_{H_2} = \sqrt{2}$, sowohl für die Molekularstrahlen als auch für die desorbierenden Moleküle, stützt sich auf eine Untersuchung von Comsa et al. (119), welche für H_2 und D_2 bei der Desorption von einer polykristallinen Nickelfläche mit Flugzeitmessungen die gleiche mittlere Energie ermitteln. Weiterhin mußte, wegen der Verwendung einer unterschiedlichen Dosis an H_2 beziehungsweise D_2 , auch noch eine Korrektur für die Abhängigkeit $s=f(\theta)$ durchgeführt werden. Als Ergebnis findet man eine Übereinstimmung der beiden Haftkoeffizienten von H_2 und D_2 innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 20\%$.

5.2.2.3. Einfluß der Oberflächentemperatur

Die Messung des Einflusses der Oberflächentemperatur auf die Anfangshaftwahrscheinlichkeit an Ni(111) erfolgte, wie im Falle des Ni(110) (5.2.1.2.), je nach Temperaturbereich auf unterschiedliche Weise:

- | | |
|----------------------------------|--|
| I) $T_s < 325 \text{ K}$ | TD-Spektren |
| II) $T_s > 600 \text{ K}$ | HD-Bildungsrate |
| IiI) $325 < T_s < 450 \text{ K}$ | HD-Bildungsrate +
Adsorptionsisothermen |

Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 27 zusammengefaßt. Bedingt durch die eingesetzten Meßmethoden kann auch hier die Größe der Haftkoeffizienten unterhalb und oberhalb von 325 K nur relativ zueinander bestimmt werden. In Abb. 27

ist daher $s_o(200\text{ K}) = s_o(700\text{ K}) = 0.09$ (Kap. 5.5.2.) gesetzt. Für Ni(111) ist im unteren Temperaturbereich ein Einfluß der Oberflächentemperatur auf die Anfangshaftwahrscheinlichkeit nicht feststellbar. Zwischen 600 und 700 K, in einem Bereich sehr hoher Meßgenauigkeit, steigt s_o um etwa 5% an.

5.2.2.4. Einfluß der kinetischen Energie

Ein Einfluß von kinetischer Energie und/oder Einfallswinkel auf die dissoziative Adsorption von Gasen wurde innerhalb der letzten 15 Jahre an mehreren Metallflächen beobachtet. Im Jahre 1970 finden Palmer et al. (94) bei einer Untersuchung an einer epitaktisch aufgewachsenen Ni(111)-Fläche mit einer effusiven Strahlquelle eine rasche Abnahme des Haftkoeffizienten für Wasserstoff mit steigendem Einfallswinkel und eine Zunahme der HD-Bildungsrate mit steigender Strahlenergie. An den Systemen H_2/Cu (120) und $CH_4/W(110)$ (121) wird ebenfalls eine entsprechende Abhängigkeit von Einfallswinkel und Strahlenergie festgestellt. Für H_2/Cu können Balooch et al. (120) diese Befunde mit der Annahme einer eindimensionalen Barriere für die dissoziative Adsorption erklären, für deren Überwindung die Komponente der Translationsenergie senkrecht zur Oberfläche ausschlaggebend ist. Aus der beobachteten exponentiellen Zunahme des Haftkoeffizienten um nahezu fünf Größenordnungen bei einer Erhöhung der Energie des einfallenden Strahls um 100 kJ/mol schließen Rettner et al. (121), daß für die dissoziative Chemisorption von CH_4 an W(110) ein quantenmechanischer Tunnelprozeß von entscheidender Bedeutung ist. An derselben Fläche finden Auerbach et al. (122) für die dissoziative Adsorption von N_2 eine Abhängigkeit vom Gesamtbetrag der kinetischen Energie und nur einen schwachen Einfluß des Einfallswinkels. Die H_2 -D₂-Austauschreaktion an

Platinflächen haben Salmeron et al. untersucht (123). Für die Pt(111)-Fläche wird ein qualitativ den Systemen $H_2/Ni(111)$ und H_2/Cu entsprechendes Ergebnis erhalten. Die an einer gestuften Pt(332)-Fläche beobachtete Abhängigkeit der Austauschaktivität vom Einfallswinkel können die Autoren mit einer unterschiedlichen Aktivität von Stufen- und Terrassenplätzen erklären. In einer parallel zu der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchung finden Steinrück et al. (98) für $H_2/Ni(111)$ eine, bezogen auf die kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche, exponentielle Abnahme mit dem Einfallswinkel, bei der Änderung der Gas-temperatur jedoch nur eine lineare Abnahme des Haftkoeffizienten.

5.2.2.4.1. Variation des Einfallswinkels

Abb. 34 zeigt einige TD-Spektren, welche nach der Adsorption einer konstanten Dosis von 2.9 L D_2 mit $\langle E_{kin} \rangle = 65$ meV an Ni(111) aufgenommen wurden. Die Flächen unter diesen Spektren entsprechen den bei verschiedenen Einfallswinkeln adsorbierten Mengen an Wasserstoff. Zur Ermittlung des Haftkoeffizienten aus diesen Bedeckungen ist eine Korrektur sowohl für die Änderung des auf die Probe treffenden Flusses mit ϑ_i als auch für die Abhängigkeit $s=f(\theta)$ erforderlich. In Abb. 35 ist der relative Haftkoeffizient $s_o(\vartheta_i)/s_o(0^0)$ gegen ϑ_i aufgetragen. Im Gegensatz zu Ni(110) ist s_o an Ni(111) also deutlich vom Einfallswinkel abhängig. Die in Abb. 35 wiedergegebenen Meßdaten lassen sich sehr gut mit der Funktion

$$s_o(\vartheta_i) = s_o(0^0) \cdot \cos^n(\vartheta_i) \quad /35/$$

mit $n=5$ beschreiben.

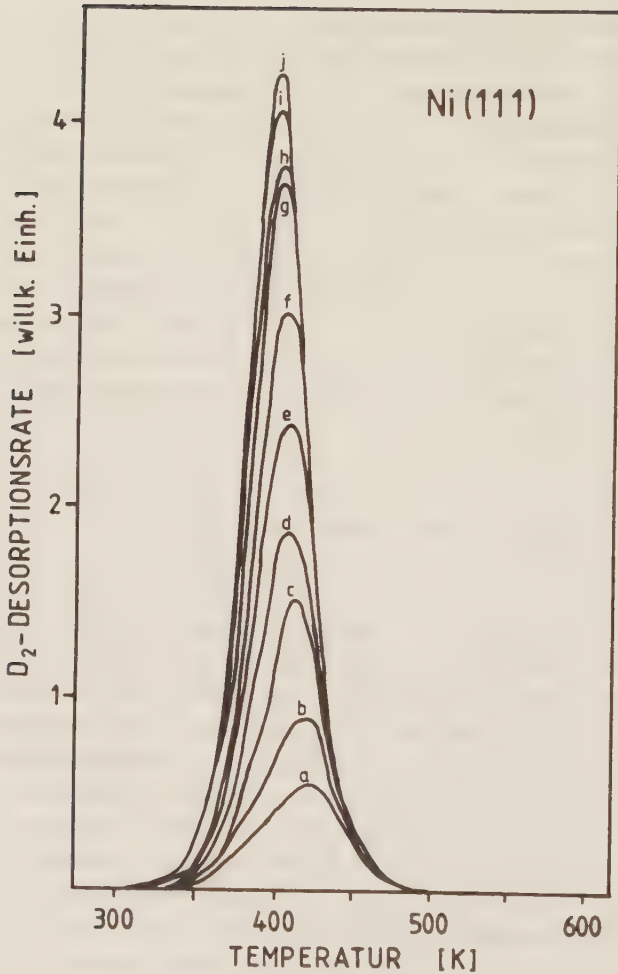


Abb. 34 Thermische Desorptionsspektren von $D_2/Ni(111)$ nach Adsorption mit unterschiedlichen Einfallswinkeln ϑ_i des Molekularstrahls zur Oberflächennormale: a: 45° , b: 40° , c: 35° , d: 30° , e: 25° , f: 20° , g: 15° , h: 10° , i: 5° , j: 0° ; Dosis: 2.9 L, $\beta=14$ K/s

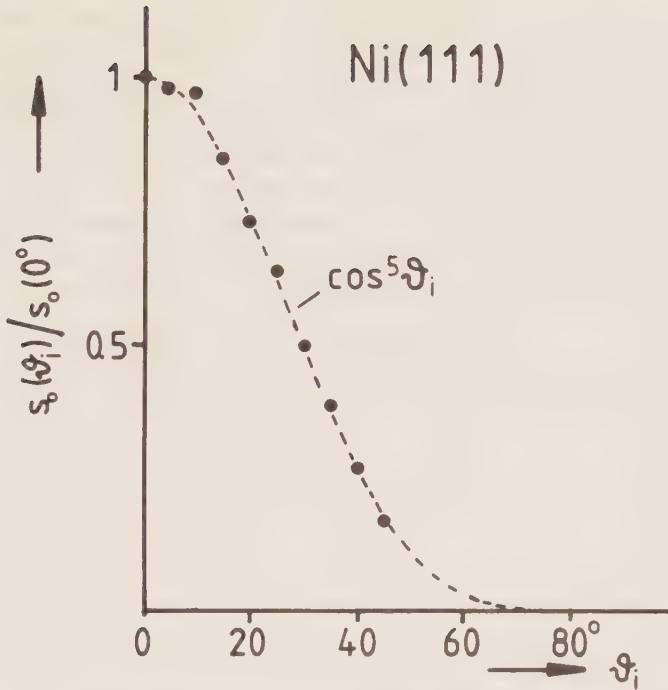


Abb. 35 Abhängigkeit des relativen Anfangshaftkoeffizienten für Wasserstoff an Ni(111) vom Einfallswinkel des Molekularstrahls θ_i gemessen zur Oberflächennormale

Es wurde eine Vielzahl solcher winkelabhängiger Messungen an Ni(111) durchgeführt, mit H_2 oder D_2 , im Bedeckungsbereich $0.07 < \theta < 0.2$ ML und, um einen größeren Bereich der einfallenden kinetischen Energie $\langle E_1 \rangle$ abzudecken, auch mit Molekularstrahlen mit $\langle E_{kin} \rangle = 28$ und 120 meV. Die bei diesen Messungen bestimmten Werte für den Exponenten n in /35/ liegen zwischen 4 und 5. Am gleichen System finden Steinrück et al. (98) einen Exponenten von 3.5. In Abb. 36 sind die so erhaltenen Werte für s_0 in dem Bereich $10 \text{ meV} < \langle E_1 \rangle < 120 \text{ meV}$ eingetragen. Zum Vergleich sind in dieser Abbildung auch die entsprechenden Werte für Ni(110)

wiedergegeben. Den Daten für Ni(111) kann eine gemeinsame Kurve, welche durch die Funktion $s_o \sim (\langle E_1 \rangle)^{2.2}$ gegeben ist, angepaßt werden. Die Anfangshaftwahrscheinlichkeit der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff an Ni(111) steigt, beginnend mit dem kleinsten gemessenen Wert von $s_o = 1.5 \cdot 10^{-3}$, bis auf 0.4 bei $\langle E_1 \rangle = 120$ meV. Durch diesen experimentellen Befund wird ein weiteres Ansteigen bei noch höherer kinetischer Energie bis zu einem Wert nahe eins, also der Haftwahrscheinlichkeit an Ni(110) entsprechend, nahegelegt. Eine entsprechende Erhöhung der Strahlenenergie war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

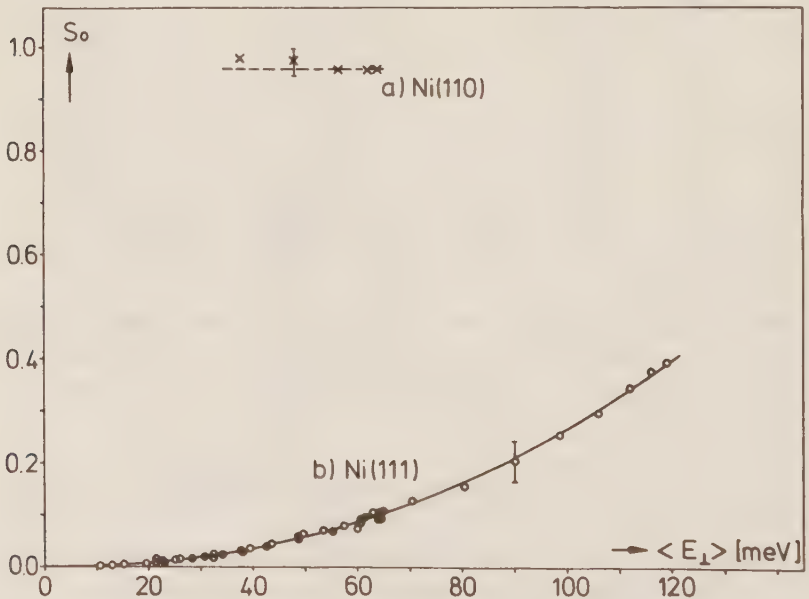


Abb. 36 Abhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten für Wasserstoff von der mittleren kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche, $\langle E_1 \rangle$. Die Änderung von $\langle E_1 \rangle$ erfolgte durch Variation des Einfallswinkels (x,o) oder durch Variation der Düsentemperatur (•); a) Ni(110); (b) Ni(111)

5.2.2.4.2. Variation der Düsentemperatur

Dem vorhergehenden Kapitel liegt die Annahme zugrunde, wonach die bei Ni(111) gefundene Änderung von s_o mit ϑ_i auf eine damit verbundene Änderung von $\langle E_1 \rangle$ zurückzuführen ist. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde eine Messung durchgeführt, bei der ϑ_i konstant gehalten und $\langle E_1 \rangle$ durch Variation der Düsentemperatur T_D geändert wurde ($T_D=125-298$ K, $\langle E_{kin} \rangle = 28-65$ meV).

Die Ni(111)-Fläche wurde dazu bei unterschiedlicher Düsentemperatur für jeweils konstante Zeit dem Molekularstrahl ausgesetzt. Die dabei adsorbierte Menge an Wasserstoff wurde aus TD-Spektren bestimmt. Zur Ermittlung des Haftkoeffizienten aus diesen Bedeckungen ist eine Korrektur sowohl für die Abhängigkeit $s=f(\theta)$ als auch für die Änderung des auf die Probe treffenden Flusses mit T_D erforderlich. Die Änderung der Strahlintensität mit T_D konnte wegen $s=f(\langle E_1 \rangle)$ an einer Ni(110)-Fläche bestimmt werden (Kap. 5.2.1.3., Abb. 29). Die nach der Korrektur für s_o erhaltenen Werte sind in Abb. 36 eingetragen. Die Daten lassen sich ebenfalls mit der Funktion $s_o \sim (\langle E_1 \rangle)^{2.2}$ beschreiben, womit die oben erläuterte Annahme gerechtfertigt erscheint. Im Widerspruch zu dieser guten Korrelation von $s_o=f(\vartheta_i)$ und $s_o=f(\langle E_1 \rangle)$ steht die von Steinrück et al. (98) beobachtete lineare Abnahme des Haftkoeffizienten mit der Energie eines effusiven Wasserstoff-Strahls.

5.3. Untersuchung der assoziativen Desorption

5.3.1. Winkelverteilung desorbierender Moleküle

Bereits im Jahre 1915 formulierte Knudsen (124) das nach ihm benannte Kosinus-Gesetz der Desorption. Danach verlassen desorbierende Moleküle nach vollständiger Akkommodation ihrer Energie an die Temperatur des Festkörpers die Oberfläche in einer $\cos\vartheta_e$ -Verteilung mit dem Desorptionswinkel ϑ_e gemessen zur Oberflächennormalen. Van Willigen (125) berichtete zum erstenmal über den experimentellen Nachweis einer Abweichung von diesem Verhalten in Form einer gerichteten, durch eine $\cos^n\vartheta_e$ -Funktion mit $n \leq 9$ beschreibbaren Desorptionswinkelverteilung. Seither sind an einer Vielzahl von Systemen, insbesondere bei der Wasserstoff-Desorption von verschiedenen Metalloberflächen, derartige gerichtete Verteilungen von assoziativ desorbierenden Molekülen beobachtet worden: $H_2/D_2/HD$ (94,96,97,120,125-131), CO_2 (132-135), O_2 (136), N_2 (137), CO (138). Soweit dabei eine Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Teilchen erfolgte, wurde eine, verglichen mit der Proben-temperatur, erhöhte kinetische Energie beobachtet: $\langle E_1 \rangle > 2k_B T_s$. Nur für $HD/Pt(557)$ wird von einer $\cos^2\vartheta_e$ -Verteilung verbunden mit einer, bezogen auf $2k_B T_s$, etwas verringerten Translationsenergie berichtet (130). In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Untersuchung von Hurst et al. hingewiesen, die für das System $Ar/Pt(111)$ eine im Vergleich zur Kosinus-Verteilung breitere Desorptionswinkelverteilung des Argon verbunden mit einer gegenüber $2k_B T_s$ verringerte kinetische Energie finden (45).

Bei einem Großteil der oben erwähnten Experimente wurde der Wasserstoff von der Rückseite der Probe durch Permeation an die Oberfläche gebracht. Da bei diesem Verfahren der Ausgangszustand der desorbierenden Teilchen nicht gut defi-

niert ist, sind in jüngster Zeit, zum Teil parallel zu dieser Arbeit, Untersuchungen mit winkelaufgelösten TD-Spektren durchgeführt worden. Diese Technik wurde auch, zusammen mit der Messung winkelaufgelöster HD-Bildungsraten, im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Eine Verzerrung der tatsächlichen Winkelverteilung auf Grund der endlichen Desorptionsfläche kann bei der eingesetzten geometrischen Meßanordnung mit einem Verhältnis von Probenradius zu Abstand Detektor-Probe von $r/R=0.05$ vernachlässigt werden (80).

5.3.1.1. Ni(110)

Zur Bestimmung der Desorptionsverteilung an einer Ni(110)-Fläche wurde die HD-Bildungsrate winkelaufgelöst gemessen. Bei diesem Experiment traf ein gemischter H_2/D_2 -Molekularstrahl unter einem konstanten Winkel $\vartheta_i=45^\circ$ auf die Probe und mit einem Massenspektrometer wurde die Intensität desorbierender HD-Moleküle unter verschiedenen Winkeln ϑ_e registriert. Um die Intensität desorbierender Moleküle von einem HD-Untergrund in der Meßkammer meßtechnisch abtrennen zu können, erfolgte die Messung mit einem modulierten Strahl mit $\nu=20$ Hz (Kap. 3.2.). Von einem digitalen Vielkanalspeicher (Nicolet SD-72A) wurde die gesamte Wellenform des modulierten Signals registriert und über etwa 1000 Wellenzüge integriert. Bei der Auswertung wurde ein verbleibendes moduliertes Untergrundsignal, welches hinter der Probe ($\vartheta_e > 90^\circ$) gemessen wurde, von jedem anderen Signal abgezogen. Abb. 37 zeigt die so bestimmte Winkelverteilung. Man erkennt, daß die Intensität desorbierender Moleküle entsprechend einer Knudsen-Verteilung mit dem Kosinus des Desorptionswinkels abnimmt. Wegen des vernachlässigbar kleinen Anteils an HD im H_2/D_2 -Molekularstrahl (<1%) enthält diese Winkelverteilung keine Beiträge elastischer oder

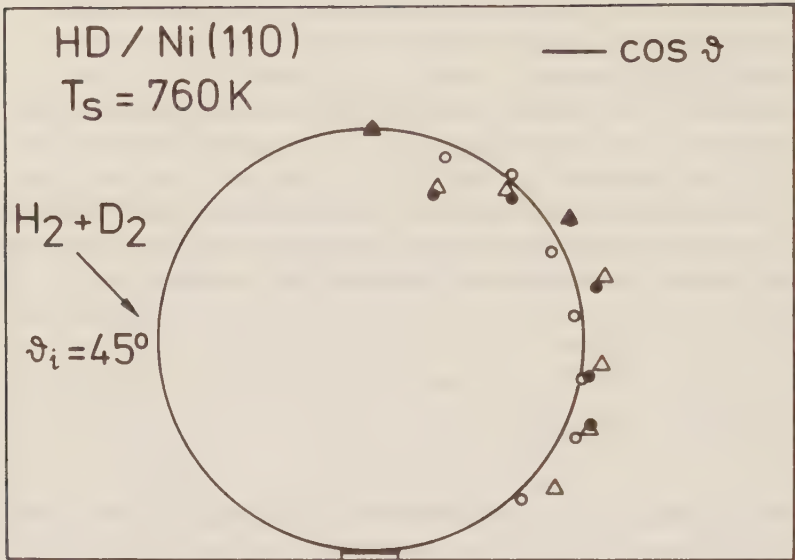


Abb. 37 Ni(110): Winkelverteilung von assoziativ
desorbierenden Wasserstoffmolekülen;
 $\theta_i = 45^\circ$, $T_s = 760$ K, $\nu = 20$ Hz

direkt-inelastischer Streuung, wie sie in Kap. 5.1. beschrieben wurden. Da die Messung bei einer Oberflächentemperatur von 760 K bei maximaler HD-Bildungsrate (Kap. 5.4.2.) durchgeführt wurde, gelten die in Abb. 37 dargestellten Ergebnisse für den Grenzfall $\theta = 0$. Steinrück et al. (131) berichten über winkelaufgelöste Messungen (TDS) der Desorption einer Sättigungsbedeckung von Wasserstoff an Ni(110) und finden dafür eine $\cos^{1,2} \theta_e$ -Verteilung. Die geringe Abweichung gegenüber den hier gefundenen Resultaten könnte durch den unterschiedlichen Bedeckungsgrad verursacht sein. So werden bei der Desorption von Wasserstoff von Ni(110) drei verschiedene Desorptionszustände, welche zum Teil mit einer Oberflächen-Rekonstruktion verbunden sind, durchlaufen (Kap. 5.2.1., (117)).

5.3.1.2. Ni(111)

Die im vorhergehende Abschnitt beschriebene Methode zur Bestimmung der Desorptionswinkelverteilung konnte an Ni(111) wegen des sehr viel kleineren Haftkoeffizienten und der daher ebenfalls verringerten HD-Bildungsrate nicht eingesetzt werden. Stattdessen wurde die Untersuchung mit winkelaufgelösten TD-Spektren durchgeführt.

Die in Abb. 38 gezeigten TD-Spektren sind nach der Adsorption einer konstanten Dosis von 1.8 L bei $\vartheta_i = 0^\circ$ unter verschiedenen Desorptionswinkeln registriert worden. Nach Abzug des Untergrundspektrums -a- und Normierung auf maximale Intensität ($\vartheta_e = 0^\circ$) erhält man die in Abb. 39 zusammen mit anderen Daten dargestellte Desorptionsverteilung (■). Ebenfalls in Abb. 39 sind die Funktionen $\cos^n \vartheta_e$ mit $n=4$ und $n=6$ wiedergegeben. Die Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an Ni(111), die in Tabelle 4 zusammengefaßt sind:

Referenz	T_s (K)	Methode	Exponent
Bradley et al. (126)	925-1225	Permeation	4
Comsa et al. (96)	1143	Permeation	3-5
Palmer und Masel (94)	700	HD-Austausch	4
Horton et al. (97)	400-450	TDS	5
Steinrück et al. (139)	300-450	TDS	4.3-4.8

Tabelle 4 Literaturdaten zur Winkelverteilung von assoziativ von einer Ni(111)-Fläche desorbierenden Wasserstoffmolekülen.

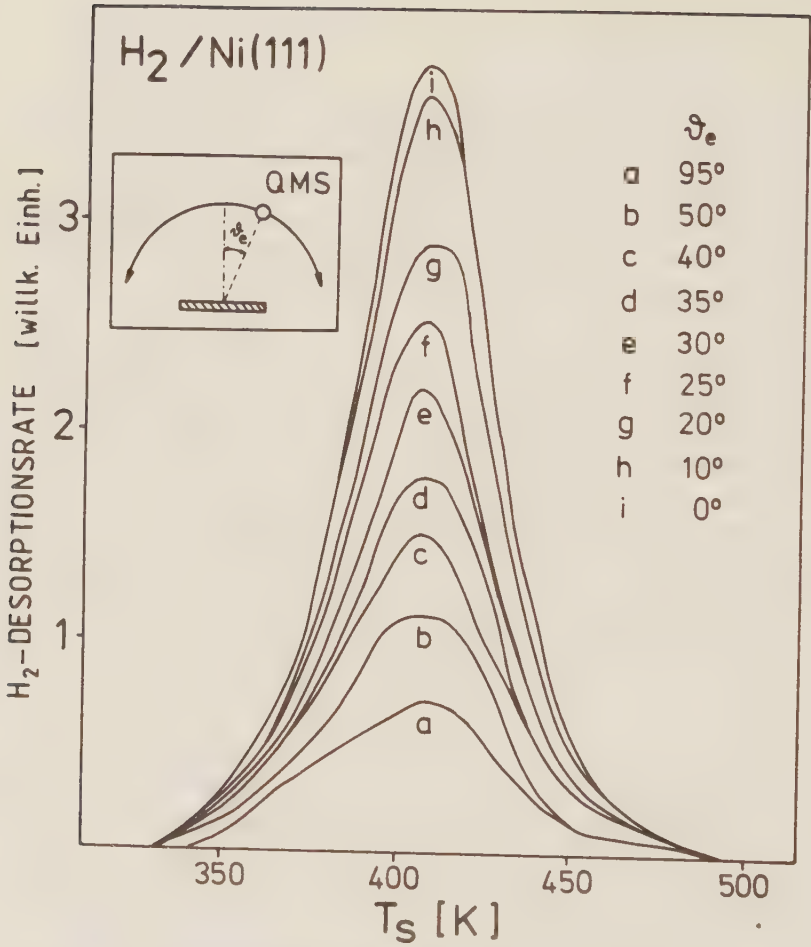


Abb. 38 Winkelabhängige Thermische Desorptionsspektren nach der Adsorption von Wasserstoff auf Ni(111); Dosis: 1.8 L, $\Theta=0.13$ ML, $\beta=14$ K/s

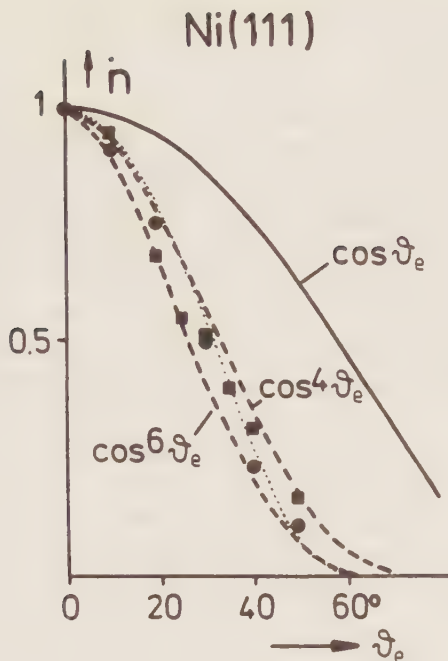


Abb. 39 Ni(111): Abhängigkeit der Intensität assoziativ desorbierender Wasserstoffmoleküle vom Polarwinkel θ_e ;

(■): $\theta=0.13$ ML, (●): $\theta=0.3$ ML

Zur Messung wurden winkelaufgelöst thermische Desorptionsspektren registriert;

.....: Van-Willigen-Modell mit $E^*=70$ meV und

$T_s=406$ K

In weiterer Übereinstimmung mit der vorliegenden Untersuchung konnten auch Steinrück et al. (139) keinen Einfluß der Bedeckung auf den Wert des Exponenten n feststellen. Auf verschiedene Modellvorstellungen, die zur Erklärung einer Nicht-Kosinus-Verteilung entwickelt worden sind, wird im Rahmen der Diskussion eingegangen.

5.3.2. Kinetik der Desorption von Ni(110)

Die Aktivierungsenergie für die Desorption E_{des} von Wasserstoff an der Ni(110)-Fläche konnte mit der Relaxationsspektroskopie mit moduliertem Molekularstrahl (Kap. 3.2.) bestimmt werden. Die Messung erfolgte nach dem sogenannten integralen Verfahren (123). Dabei trifft ein modulierter H_2/D_2 -Strahl auf die Oberfläche, und mit dem Massenspektrometer wird hinter der Probe der gesamte Fluß von desorbierendem HD als modulierter Partialdruck in der Meßkammer registriert. Insbesondere bei kleiner Modulationsfrequenz kann diese Technik vorteilhaft eingesetzt werden, da dann die Zeitkonstante der Pumpen (V/S ; V =Kammervolumen, S =Saugleistung) eine entsprechende Modulation des Kammerdrucks ermöglicht. Die Phasenlage des einfallenden Strahls konnte durch Streuung an einer bedeckten Oberfläche, an der keine HD-Bildung auftrat, auf $\varphi=0$ abgeglichen werden.

In Abb. 40 ist in einer Arrhenius-Darstellung die Phasenlage der ersten Fourierkomponente des HD-Signals in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur entsprechend Gleichung /20/ und /21/ für vier verschiedene Modulationsfrequenzen aufgetragen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann nach Gleichung /22/ die Aktivierungsenergie der Desorption zu 71 ± 8 kJ/mol berechnet werden. Da die Adsorption von Wasserstoff nicht-aktiviert erfolgt (Kap. 5.5.2.), entspricht diese Größe der Adsorptionsenergie bei vernachlässigbar kleiner Bedeckung.

Eine Berechnung des präexponentiellen Faktors nach Gleichung /21/ und /22/ erschien wegen der Unbestimmtheit der Strahlintensität I_0 nicht sinnvoll.

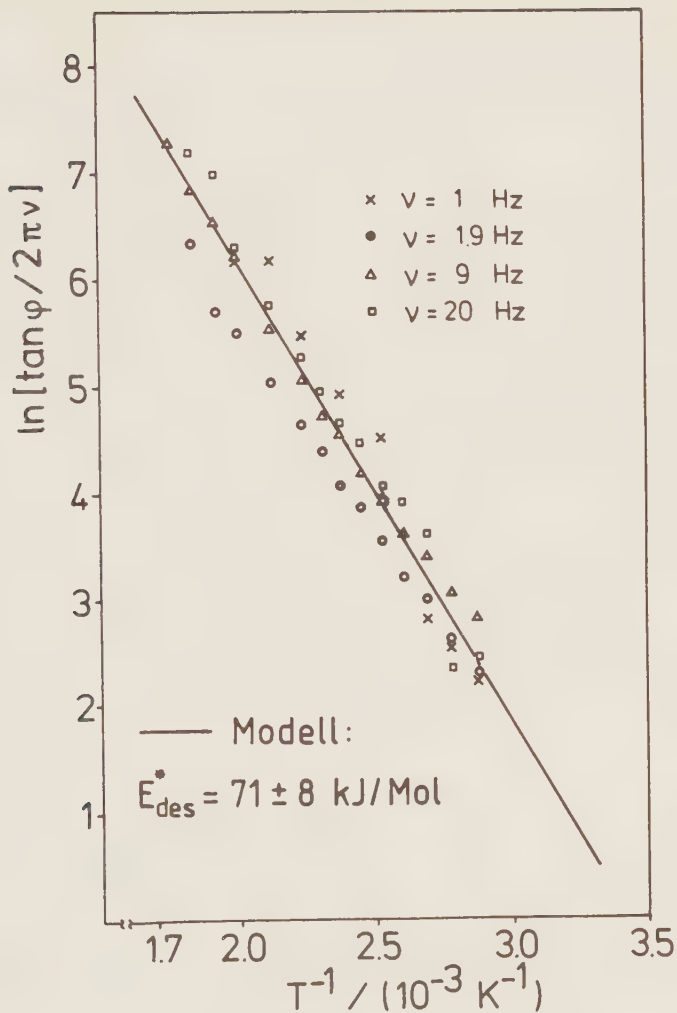


Abb. 40 Ergebnisse aus den Experimenten mit einem modulierten Molekularstrahl zur Desorptionsenergie von Wasserstoff an Ni(110)

5.4. Untersuchungen zum magnetokatalytischen Effekt

5.4.1. Literaturüberblick

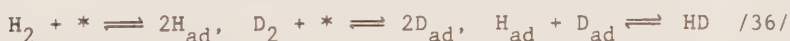
In den dreißiger Jahren wurden, zum größten Teil von Hedvall et al., eine Reihe von Untersuchungen zum sogenannten "magneto-katalytischen-Effekt" durchgeführt (140). In seiner ersten Arbeit zu diesem Thema berichtet Hedvall im Jahre 1934 über eine sprunghafte Änderung des katalytischen Einflusses von Nickel auf die Zersetzung von N_2O bei der Curie-Temperatur (141). Ähnlich wie bei einer Reihe anderer, später durchgeführter Untersuchungen, kann bei diesem Experiment, hier wegen der fortschreitenden Oxidation der Nickelspäne, nicht von einem rein katalytischen Effekt gesprochen werden. Weitere Beispiele dafür sind die Änderung in der Reaktionsrate am Curie-Punkt bei der Oxidation von Nickel (142) oder Eisen (143), bei der $Ni(CO)_4$ -Bildung (144) oder bei der Sublimation von Kobalt (145). Entscheidend für die beobachteten Unterschiede sind in diesen Fällen nicht die Eigenschaften der Oberfläche, sondern vielmehr die des Festkörpers.

Es gibt jedoch auch eine Reihe von Arbeiten, die von einem Einfluß des magnetischen Zustands des Festkörpers auf tatsächlich katalytische Umsetzungen an Oberflächen berichten. Beispiele dafür sind die Zersetzung von NH_3 an Nickel (146), die Hydrierung von C_2H_4 oder die H_2/D_2 -Austauschreaktion an Kupfer-Nickel-Legierungen (147) und die isotherme Desorption von Wasserstoff von Nickel (148). So konnten Zeiger et al. (147) durch Variation des Molverhältnisses von Kupfer zu Nickel die Lage des Curie-Punktes von NiCu-Legierungen zwischen 293 und 423 K variieren und beobachten jeweils beim Überschreiten von T_C eine deutliche Abnahme der Hydrierungsrate.

Da alle der oben angeführten Untersuchungen an nur unzureichend charakterisierten Oberflächen durchgeführt wurden, war es ein Ziel der vorliegenden Arbeit, an einkristallinen Ni-Flächen im UHV die H_2/D_2 -Austauschreaktion im Hinblick auf einen möglichen magneto-katalytischen Effekt zu untersuchen. Die Bedeutung einer gut definierten, sauberen Oberfläche bei der Untersuchung des Hedvall-Effektes in Zusammenhang mit der Zersetzung von NH_3 an Nickel wurde von Ertl und Rüstig aufgezeigt (149). Sie konnten unter UHV-Bedingungen an einer sorgfältig gereinigten Nickel-Probe, im Gegensatz zu der früheren Arbeit von Denisov et al. (146), keinen derartigen Effekt beobachten.

5.4.2. Experimentelle Befunde

In der vorliegenden Untersuchung wurde die H_2/D_2 -Austauschaktivität an Ni(111) und Ni(110) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur gemessen. Die einzelnen Schritte dieser HD-Bildung können wie folgt geschrieben werden:



Für die stationäre Bildungsrate von HD r_{HD} gilt

$$r_{HD} = \frac{d[HD]}{dt} \sim s(\theta) \quad /37/$$

Die HD-Bildungsrate ist damit ein Maß für den von der Bedeckung abhängigen durchschnittlichen dissoziativen Haftkoeffizienten $s(\theta)$ von H_2 und D_2 (150). Mit steigender Proben temperatur sinkt die stationäre Bedeckung und zugleich nehmen Bildungsrate beziehungsweise Haftkoeffizient zu. Unter den eingesetzten experimentellen Bedingungen erreicht der Haftkoeffizient den Wert für s_0 bereits unterhalb der Curie-Temperatur $T_c = 631$ K (Ni(110): $T_s < 400$ K (Kap. 5.3.2.); Ni(111): $T_s < 600$ K (95)). Damit entspricht also der Ver-

lauf der HD-Bildungsrate oberhalb der genannten Temperaturen der Abhängigkeit des dissoziativen Anfangshafteffizienten von Wasserstoff an diesen Ni-Flächen.

Die Messung erfolgte nach dem sogenannten integralen Verfahren. Ein gemischter Molekularstrahl aus H_2 und D_2 (1:1) trifft unter $\vartheta_1 = 0^\circ$ auf die Fläche und mit dem Massenspektrometer wird hinter der Probe der HD-Partialdruck in der Meßkammer als Maß für die stationäre Bildungsrate registriert. Bei dieser Meßtechnik ist eine Korrektur für Geschwindigkeit und Winkelverteilung der desorbierenden Moleküle nicht erforderlich.

Der HD-Anteil im einfallenden Molekularstrahl betrug etwa 1%. Um die HD-Bildung an weiteren Flächen im Meßraum möglichst gering zu halten, wurden während dieser Messungen Ionengetter- und Titan-Sublimationspumpe nicht eingesetzt. Die Kammer wurde ausschließlich mit einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Diffusionspumpe gepumpt. Ein trotz dieser Maßnahmen verbleibender HD-Untergrund von etwa $\leq 50\%$ des maximalen Signals konnte bei ausreichend tiefer Oberflächentemperatur wegen der dann niedrigen Desorptionrate bestimmt werden. Dieser Wert wurde von den gemessenen Intensitäten abgezogen. Um die von der Rückseite des Kristalls herrührende Aktivität zu bestimmen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Die weder polierte noch gereinigte Rückseite wurde dem Molekularstrahl ausgesetzt. Die auf diese Weise erzielte HD-Bildungsrate betrug maximal 10% des an der Vorderseite bestimmten Wertes. Bei einem stationären Wasserstoffdruck ($H_2 + D_2$) von etwa $7 \cdot 10^{-7}$ Pa ($5 \cdot 10^{-9}$ torr) beträgt demnach der Beitrag der Rückseite weniger als 1% des gemessenen HD-Signals und kann vernachlässigt werden.

Während der Messung wurde die HD-Bildungsrate bei jeder Temperatur über wenigstens zwei Minuten registriert, um quasistationäre Bedingungen zu gewährleisten. Die gleichen

Resultate erhält man jedoch auch bei einem Experiment mit einer konstanten Aufheizrate von 0.5 K s^{-1} und natürlicher Abkühlrate. Dieses Verfahren wurde zur Kontrolle der Oberflächenreinheit (Kap. 4.4.1.) eingesetzt. Auf Veränderungen an der Oberfläche, welche sich über einen wesentlich längeren Zeitraum hinziehen und sich ebenfalls in der HD-Bildungsrate widerspiegeln, wird weiter unten eingegangen.

Die an einer reinen Oberfläche gemessene Abhängigkeit der HD-Bildungsrate von T_s ist in Abb. 41 für Ni(111) (a) und Ni(110) (b) wiedergegeben. An beiden Flächen ist ein Unterschied zwischen Aufheizen und Abkühlen nicht feststellbar. Während an der Ni(110)-Fläche die maximale Intensität an HD innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervalls erreicht wird, nimmt die HD-Bildungsrate an Ni(111) über einen wesentlich größeren Bereich stetig zu. Ursache für dieses Verhalten ist die unterschiedliche Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung (Kap. 5.2.). Verstärkt wird dieser Effekt im Bereich kleiner Bedeckungen durch eine Zunahme der Desorptionsenergie im Falle des Ni(110) (Kap. 5.3.2., (95)) und möglicherweise durch eine Abnahme im Falle des Ni(111) (95).

In Abb. 41 erkennt man in der Nähe der Curie-Temperatur elementaren Nickels für den Fall einer sorgfältig gereinigten Probe an beiden untersuchten Kristallflächen keinen Effekt in Form einer deutlichen Änderung im Verlauf der HD-Bildungsrate. Ist der Kristall jedoch mit Kohlenstoff verunreinigt, so mißt man den in Abb. 42a (42b) für Ni(111) (Ni(110)) wiedergegebenen Verlauf. Die HD-Bildungsrate sinkt zunächst vor Erreichen des maximalen Wertes ab, um dann in unmittelbarer Nähe der Curie-Temperatur rasch auf die an einer reinen Fläche erreichte Intensität anzusteigen. Beim Abkühlen wird eine deutliche Hysterese durchlaufen, wie sie in Abb. 42a für Ni(111) wiedergegeben ist. Ein ganz entsprechendes Verhalten wurde im Verlauf der Probenreinigung auch für Ni(110) beobachtet.

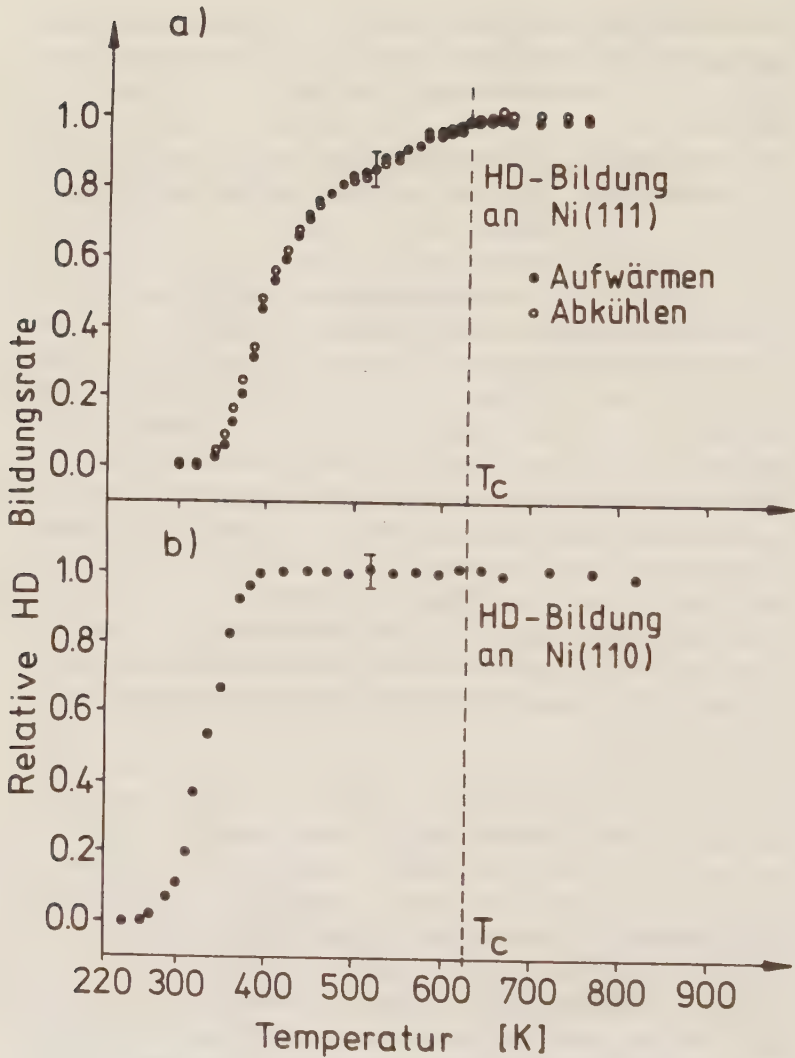


Abb. 41 Relative HD-Bildungsrate an einer reinen (a) Ni(111)- und (b) Ni(110)-Fläche als Funktion der Oberflächentemperatur;
 T_C : Curie-Temperatur

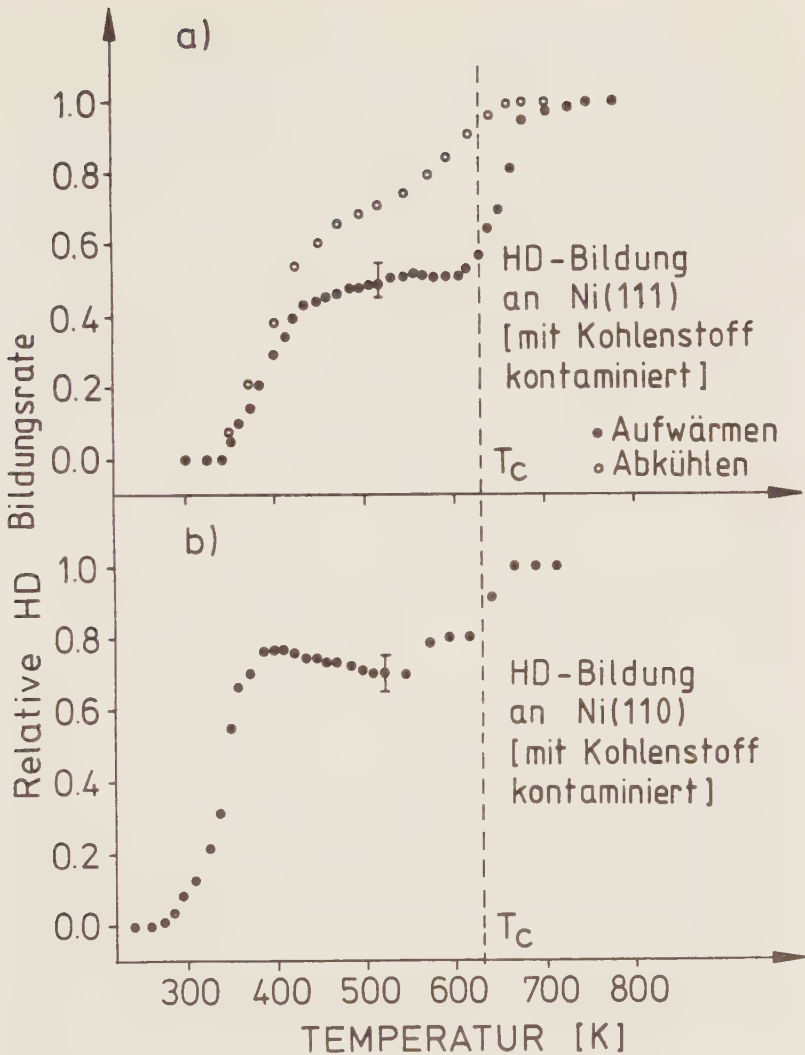


Abb. 42 Relative HD-Bildungsrate an einer mit Kohlenstoff kontaminierten (a) Ni(111)- und (b) Ni(110)-Fläche als Funktion der Oberflächentemperatur;
 T_c : Curie-Temperatur

Eine Abschätzung der Kohlenstoffbedeckung ermöglichte ein Vergleich der Auger-Intensitäten Ni(102 eV), Ni(848 eV) und C(272 eV) mit einer früheren Untersuchung der Kohlenstoff-Segregation an Nickel (85). Danach wurde für Ni(111) die Kohlenstoffbedeckung, mit der 30 K unterhalb von T_C eine Verringerung der HD-Bildungsrate um etwa 60% verbunden ist, zu 0.3 Monolagen bestimmt.

Den Nachweis, daß die Segregation von Kohlenstoff in der Nähe der Oberfläche Ursache für das in Abb. 42 gezeigte Temperaturverhalten der HD-Bildungsrate ist, liefert ein weiteres Experiment. Dazu wurde C_2H_4 thermisch an der Oberfläche bei $T_s=400-500$ K zersetzt, bis im Auger-Spektrum eine, verglichen mit der natürlichen Verunreinigung des Kristalls, deutlich erhöhte Kohlenstoff-Bedeckung gemessen wurde. An einer derart präparierten Fläche war bis in die Nähe der Curie-Temperatur praktisch keine H_2/D_2 -Austauschaktivität feststellbar. Innerhalb von 40 K stieg die HD-Bildungsrate dann auf den an einer reinen Fläche gemessenen Wert.

Die Änderung der katalytischen Aktivität über den untersuchten Temperaturbereich konnte mit der gemessenen Auger-Linienintensität des Kohlenstoffs C(272 eV) korreliert werden. Ein damit übereinstimmender Verlauf wurde von Jach und Hamilton in der bereits erwähnten AES-Untersuchung des Segregationsverhaltens von Kohlenstoff an einer gestuften und flachen Ni(111)-Fläche beobachtet (85). Die Autoren berichten auch über eine von der Richtung der Temperaturänderung abhängigen Geschwindigkeit dieser Segregation. Es kommt dadurch beim Abkühlen zum Auftreten eines Hysterese-Verhaltens, welches an einer ungestuften Ni(111)-Fläche wesentlich ausgeprägter ist als an einer gestuften Fläche. Diese Beobachtung konnte durch die hier durchgeführten Messungen der HD-Bildungsrate bestätigt werden. Bei Ni(110) ist auch beim Abkühlen eine Abweichung vom Verhalten einer reinen Fläche

bei sehr geringen Spuren von Kohlenstoff erkennbar, während eine entsprechende Ni(111)-Probe beim Abkühlen bereits den Aktivitätsverlauf einer reinen Fläche zeigt. Wird die Temperatur der Ni(111)-Probe, bei der Annäherung an T_c von tieferen Temperaturen ausgehend, in der Nähe der Curie-Temperatur konstant gehalten, so beobachtet man über einen Zeitraum von bis zu 20 Minuten eine stetige Änderung der HD-Bildungsrate. Bei einer Temperaturerhöhung steigt die Rate bei $T_s > T_c$ auf den maximalen Wert, während sie sich für den Fall $T_s < T_c$ nach einer zunächst rasch erfolgenden Zunahme wiederum langsam einem Grenzwert $r_{HD} < r_{HD,max}$ annähert. Bei einem derartigen Experiment während des Abkühlens sind die entsprechenden Zeiten für eine Gleichgewichtseinstellung vergrößert, die bei einer bestimmten Oberflächentemperatur erreichten Grenzwerte der HD-Bildungsrate sind jedoch in beiden Fällen identisch.

An dieser Stelle soll auch über Beobachtungen bezüglich der Sauerstoff-Segregation an Nickel bei Temperaturen deutlich oberhalb von T_c berichtet werden. Wie unter Kap. 4.4.1. beschrieben, wird die Probe bei der Reinigung einem Sauerstoffstrahl ausgesetzt. Unter den experimentellen Bedingungen kann der Sauerstoff in oberflächennahe Bereiche diffundieren, und es kommt zur Ausbildung einer Oxidschicht (151). Werden die daran anschließenden Aufheiz-Abkühl-Reduktionszyklen mit einem gemischten H_2/D_2 -Strahl durchgeführt, so werden die in Abb. 43 schematisch wiedergegebenen HD-Bildungsraten gemessen. Sauerstoff segregiert während des Aufheizens bei tiefen Temperaturen an die Oberfläche und vermindert dadurch die H_2/D_2 -Austauschaktivität. Ein rasches Ansteigen der Bildungsrate bei $T_s > 750$ K kann mit einem Verschwinden des Sauerstoffs in den Festkörper erklärt werden. Eine solche Diffusion in den Festkörper bei $T_s > 700$ K wurde auch von Horgan und Dalins mit AES beobachtet (151). Beim Abkühlen entsprechen die HD-Intensitäten den an einer reinen Fläche gemessenen Werten. In den nachfolgenden

Aufheiz-Abkühl-Zyklen wird ein qualitativ gleicher Verlauf der HD-Bildungsrate gemessen, jedoch ist der Effekt wegen der Verringerung der Gesamtkonzentration an Sauerstoff durch die Reduktion mit Wasserstoff weniger ausgeprägt und zu höheren Temperaturen verschoben (Abb. 43). Als Ergebnis der Messungen zur Sauerstoffsegregation ist festzuhalten, daß diese erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von T_c einsetzt und daß die Temperatur der Diffusion von Sauerstoff in den Festkörper abhängig von der Gesamt-Sauerstoffkonzentration in Nähe der Oberfläche ist.

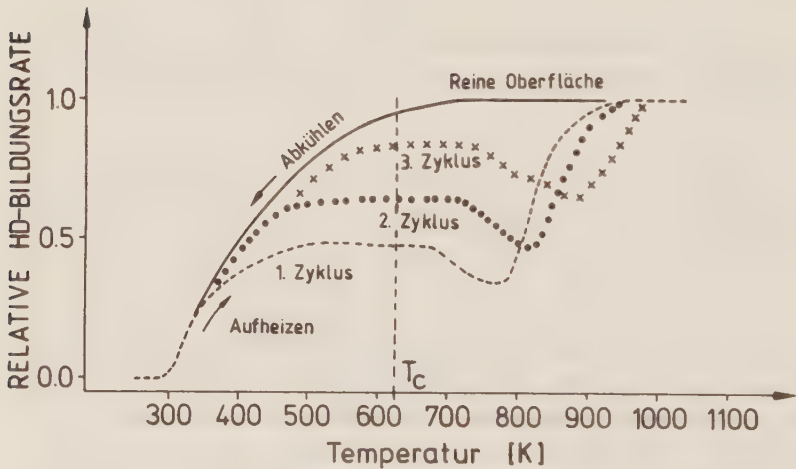


Abb. 43 Schematische Darstellung des Verlaufs der relativen HD-Bildungsrate an einer teilweise oxidierten Ni(111)-Fläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur;
 T_c : Curie-Temperatur

5.5. Diskussion

Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Diskussion analog der Darstellung der Meßergebnisse getrennt nach den Unterkapiteln Streuung (5.5.1.), Dissoziative Chemisorption (5.5.2.), Assoziative Desorption (5.5.3.) und Abwesenheit eines magnetokatalytischen Effekts (5.5.4.). Eine Zusammenfassung wird in Kapitel 8. gegeben.

5.5.1. Streuung

Bei der Streuung von Wasserstoff an Ni(111) und Ni(110) wird eine, verglichen mit der Helium-Streuung, wesentlich stärkere Beugung beobachtet. Dieser Befund stimmt überein mit einer Reihe von Untersuchungen am System $H_2/He/Ag(111)$, in denen eine um etwa eine Größenordnung stärkere Beugung von H_2 als für He gemessen wurde (111,152,153). Liebsch und Harris (154) versuchten die unterschiedliche Korrugation der Ag(111)-Fläche bei der Wechselwirkung mit H_2 und He zu berechnen. Danach führt die höhere Polarisierbarkeit des Wasserstoffs zu einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung mit der Oberfläche. Demzufolge liegt das Minimum der molekularen Adsorption, der repulsive Teil des Wechselwirkungspotentials und damit auch der klassische Wendepunkt für H_2 näher an der Oberfläche, und das Molekül verspürt bei der Streuung eine stärkere Korrugation als He.

Das Ergebnis der Streuexperimente mit H_2 - und D_2 -Strahlen gleicher Geschwindigkeit, und damit auch gleicher Verweildauer der Moleküle in der Nähe der Oberfläche, besteht in einer deutlichen Verminderung des elastisch gestreuten Anteils von D_2 im Vergleich zu H_2 an beiden Flächen. Eine Abnahme der elastischen Streuung zugunsten einer diffusen

oder direkt-inelastischen Streuung, verursacht durch die thermische Bewegung der Atome des Festkörpers, kann durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben werden und ist danach von der Masse des gestreuten Teilchens abhängig (106,107). Eine dazu äquivalente Beschreibung für das Auftreten inelastischer Streuprozesse ist der Energieaustausch durch die Erzeugung beziehungsweise Vernichtung von Phononen (155). Nach einer einfachen Modellvorstellung von Goodman (156) kann beim Stoß eines Teilchens der Masse m und der Anfangsenergie E_1 mit einer starren Oberfläche der Masse M und einem ausschließlich repulsiven Potential der Steigung $\zeta = \infty$ für den relativen Energieübertrag $\Delta E/E_1$ geschrieben werden:

$$\frac{\Delta E}{E_1} = 4 \frac{m}{M} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^2 \quad /38/$$

Nach diesem Modell sollte also der Energieübertrag im Falle des D_2 etwa doppelt so groß als für H_2 sein. Bei der rotations-inelastischen Streuung von Wasserstoff an LiF konnte von Allison und Feuerbacher (157) durch Flugzeitmessungen die Energieabgabe an die Phononen direkt gemessen werden. Dabei wurde für D_2 im Vergleich zu H_2 ein deutlich höherer Energieübertrag gefunden.

Im "hard-cube"-Modell, entwickelt von Logan und Stickney (158,159), wird zusätzlich die thermische Bewegung der Oberflächenatome in Form einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung berücksichtigt. Neben einer Verbreiterung der direkt-inelastisch gestreuten Intensität in der beobachteten Größenordnung sagt dieses Modell auch eine Abweichung des Intensitätsmaximums von der spekularen Richtung voraus. Aus den oben angeführten experimentell bedingten Gründen (Kap. 5.1.) konnte diese Abweichung, welche dem Modell zufolge wegen der Abhängigkeit vom Massenverhältnis m/M bei dem hier untersuchten System nur sehr klein sein sollte (158), nicht exakt bestimmt werden.

Auf Grund der beobachteten Unterschiede in der Elastizität der Streuung von D_2 und H_2 kann gefolgert werden, daß der Energieübertrag bei der Wechselwirkung mit dem repulsiven Teil des molekularen Wechselwirkungspotentials zum überwiegenden Teil durch Phononen-Anregung oder -Vernichtung erfolgt. Demgegenüber scheint bei dem System $H_2/D_2/Ni(111)/Ni(110)$ der Energieaustausch mittels Elektron-Loch-Paar-Anregung nur von geringer Bedeutung zu sein, da dieser Prozeß in erster Näherung nur von der Geschwindigkeit und nicht von der Masse des auftreffenden Teilchens abhängig sein sollte (160 und dort angegebene Referenzen).

Mit den hier diskutierten Messungen zur Streuung von molekularem Wasserstoff ist eine Aussage, in wie weit die Elektron-Loch-Paar-Anregung für die dissoziative Haftung von Bedeutung ist, nicht möglich. Im Zusammenhang mit der Diskussion der an diesem und anderen Systemen beobachteten Massenabhängigkeit der dissoziativen Haftwahrscheinlichkeit von Wasserstoff wird auf diesen Prozeß im nächsten Kapitel näher eingegangen.

5.5.2. Dissoziative Chemisorption

1932 entwickelte Lennard-Jones das in Abb. 44 wiedergegebene eindimensionale schematische Potentialdiagramm für eine dissoziative Chemisorption (161). In diesem Bild durchläuft ein Molekül während seiner Annäherung an die Oberfläche zunächst ein Potentialminimum nur geringer Tiefe (E_d). Wird das Molekül in diesem Minimum, welches einem molekular gebundenen Zustand entspricht, adsorbiert, so kann es von dort entweder, nach Überwindung einer Aktivierungsbarriere $-E_a$ -, durch Dissoziation in den chemisorbierten Zustand mit der Adsorptionswärme E_{ads} gelangen oder wieder in die Gasphase

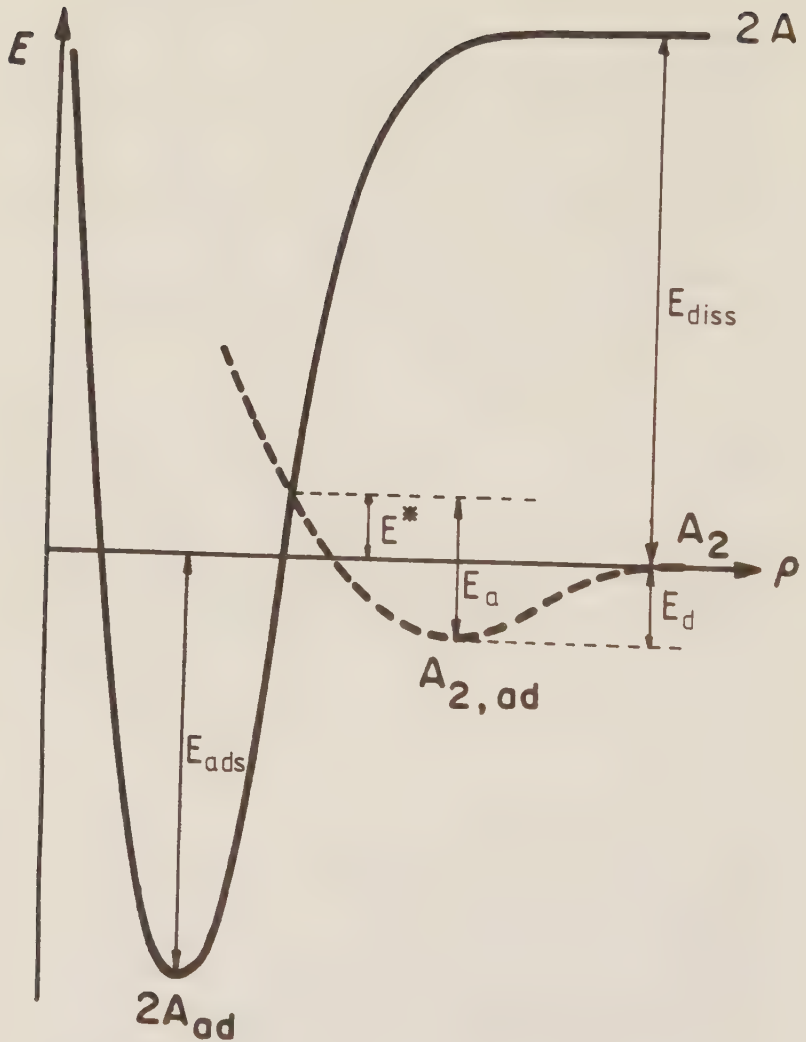


Abb. 44 Eindimensionales schematisches Potentialdiagramm der dissoziativen Chemisorption nach Lennard-Jones (161)

desorbieren. Die Höhe der Aktivierungsbarriere E_a beziehungsweise der im folgenden als Aktivierungsenergie bezeichneten Größe $E^* = E_a - E_d$ wird bestimmt durch den Schnittpunkt der beiden Potentialkurven des molekular und atomar gebundenen Teilchens. In dieser Modellvorstellung spricht man für $E^* > 0$ von einer aktivierten und für $E^* < 0$ von einer nicht-aktivierten Adsorption. Um eine Festlegung des Abstandes von der Oberfläche zu vermeiden, wird die Abszisse in Abb. 44 üblicherweise als Reaktionskoordinate bezeichnet.

Im Fall des hier untersuchten Systems Wasserstoff/Nickel können für eine Reihe von Größen in diesem Lennard-Jones-Potential quantitative Angaben gemacht werden: Ausgehend von theoretischen und experimentellen Arbeiten (154,114,162), die an anderen Wasserstoff/Metall-Systemen durchgeführt worden sind, kann für den molekular gebundenen Zustand der Abstand von der durch die Atomkerne der Oberflächenatome festgelegten Ebene zu 270 ± 20 pm und die Tiefe zu 30 ± 10 meV abgeschätzt werden. Für das System $H_2/Ni(111)$ ergibt sich aus einer LEED-Strukturuntersuchung für ein chemisorbiertes H-Atom ein Abstand von 115 ± 10 pm (99). Die Chemisorptionswärme ($H_2 \rightarrow 2 H_{ad}$) wurde zu 96 kJ/mol bestimmt (95), was nach

$$E_{Ni-H} = \frac{1}{2}(E_{ad} + E_{diss}) \quad /39/$$

einer Nickel-Wasserstoff-Bindungsenergie von $E_{Ni-H} = 266$ kJ/mol entspricht.

Das Lennard-Jones-Potential hat sich in vielen Fällen als hilfreich erwiesen für die Erklärung der experimentellen Befunde, insbesondere in Zusammenhang mit dem Auftreten eines nur schwach gebundenen, möglicherweise physisorbierten Zustands, welcher als sogenannter "Precursor" der dissoziativen Adsorption vorgelagert ist (163). Wie im Folgenden gezeigt wird, kann es jedoch nicht immer ohne weiteres in seiner einfachen Form auf die Kinetik von Oberflächenreaktionen angewandt werden.

Im weiteren Verlauf der Diskussion soll versucht werden, unter anderem auf die beiden folgenden Fragestellungen zur dissoziativen Chemisorption von Wasserstoff an Ni(110) und Ni(111) eine Antwort zu geben:

- Wird bei der Adsorption ein "Precursor" in Form eines molekular gebundenen H_2 -Moleküls durchlaufen, erfolgt die dissoziative Adsorption also indirekt, oder wird das Molekül dissoziativ direkt aus der Gasphase adsorbiert?
- Ist die Adsorption aktiviert oder nicht-aktiviert?

Das Auftreten eines molekularen "Precursors" als Vorstufe für die dissoziativen Chemisorption ist für N_2 an Fe(111) mit der Hochaufgelösten Elektronenverlustspektroskopie nachgewiesen worden (164). Einen mehr indirekten Hinweis auf das Durchlaufen eines "Precursors" gibt die Temperaturabhängigkeit der dissoziativen Haftwahrscheinlichkeit. So sollte im Bild des Lennard-Jones-Potential für den Fall einer aktivierten Adsorption die Rate der dissoziativen Adsorption aus dem "Precursor" im Vergleich zur Desorptionsrate mit steigender Oberflächentemperatur zunehmen. Eine solche Temperaturabhängigkeit wurde für H_2 /Pt(111) beobachtet (123,165). In diesem Fall wird also die Aktivierungsbarriere durch die thermische Energie des Festkörpers überwunden. Auch der Mechanismus der Phononen-vermittelten Adsorption sollte zu einem Ansteigen der Haftwahrscheinlichkeit in einem "Precursor" mit steigender Oberflächentemperatur führen. Ein solches Verhalten wurde vor kurzem für HD an Au(111) beobachtet (166). Ein Beispiel für eine nicht-aktivierte Adsorption über einen "Precursor" ist das System O_2 /Pt(111), bei dem die Haftwahrscheinlichkeit mit steigender Oberflächentemperatur abnimmt (136). In der vorliegenden Arbeit wurde für das System H_2/D_2 /Ni(110) keine derartige Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten festgestellt. Ein solches Verhalten wäre, wieder im Bild des Lennard-

Jones-Potentials, für den Fall $E_a = E_d$ zu erwarten. Aus der Annahme gleicher präexponentieller Faktoren für die Adsorption und Desorption aus dem "Precursor", v_a und v_d , würde eine Haftwahrscheinlichkeit von $s_o = 0.5$ resultieren (163). Der experimentellen Befund eines Anfangshaftkoeffizienten von nahezu eins ließe sich nach diesen Vorstellungen nur mit der Annahme $v_d/v_a \ll 1$ erklären. In der Theorie des Übergangszustands enthält diese Größe das Verhältnis der Zustandssummen der Übergangskomplexe der Desorption und der Adsorption. Nimmt man nun, was gerechtfertigt erscheint, für den Übergangszustand der Desorption eine vergleichsweise höhere Beweglichkeit an (167), so ergibt sich daraus $v_d/v_a > 1$, woraus $s_o < 0.5$ folgt. Für Ni(110) kann daher eine Adsorption von Wasserstoff über einen "Precursor" mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

An der Ni(111)-Fläche konnte, abgesehen von einer leichten Zunahme bei hohen Temperaturen, ebenfalls keine Abhängigkeit von T_s festgestellt werden. Zum anderen ergibt sich aus den Messungen der Winkel- und Energieabhängigkeit des Haftkoeffizienten, daß die Wasserstoffadsorption an Ni(111) aktiviert ist, wobei die Aktivierungsenergie durch die Normalenkomponente der kinetischen Energie des einfallenden Strahls überwunden werden kann. Aus diesen beiden Beobachtungen kann geschlossen werden, daß auch an Ni(111) die Adsorption direkt aus der Gasphase erfolgt.

Von dem im Vorhergehendem diskutierten inneren "Precursor", einem schwach gebundenen Molekül über der adsorbat-freien Oberfläche, muß ein äußerer "Precursor", ein oberhalb einer adsorbat-bedeckten Fläche physisorbiertes Molekül, unterschieden werden. Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung kann im Falle des Ni(110) (Abb. 26) mit einem solchen äußeren "Precursor" erklärt werden: Nach einer von Kisliuk (54,55) entwickelten Modellvorstellung wird ein Wasserstoff-Molekül, welches auf einen bereits besetzten

Platz trifft, dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit physisorbiert. Während seiner Verweilzeit in diesem Zustand kann das Molekül entweder durch Oberflächendiffusion zu zwei freien Adsorptionsplätzen gelangen und dort dissoziativ chemisorbiert werden oder vorher wieder in die Gasphase desorbieren. Penka führt in seiner Doktorarbeit für das hier untersuchte System Wasserstoff/Ni(110) eine quantitative Auswertung durch und diskutiert mögliche Einschränkungen und Verbesserungen des Kisliuk-Modells (117).

Im Fall des Ni(111) spricht das rasche Absinken des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung (Abb. 33) gegen einen solchen Adsorptionsmechanismus über einen äußeren Precursor.

In einem bemerkenswerten Gegensatz zu der gefundenen Unabhängigkeit des Haftkoeffizienten von T_s steht die deutliche Verringerung des elastisch rückgestreuten Anteils mit steigender Temperatur des Festkörpers. Es kann daraus geschlossen werden, daß die beiden Prozesse der Haftung und der Streuung voneinander unabhängig sind. Einen weiteren Hinweis darauf gibt die unterschiedliche Massenabhängigkeit dieser beiden Vorgänge. Während das Ausmaß der elastischen Streuung von der Masse des Teilchens abhängig ist (Kap. 5.5.1.), berichten Germer und MacRae (168) über gleiche Haftkoeffizienten von H_2 und D_2 an Ni(110), und in der vorliegenden Arbeit wurde auch an Ni(111) eine Übereinstimmung gemessen, allerdings im Rahmen eines relativ großen Fehlerbereichs von 20%. Demgegenüber wurde für das System $H_2/D_2/W(100)$ eine um den Faktor 1.4 (169) und bei der Adsorption an die (100)-, (110)- und (310)-Flächen von Kupfer eine um den Faktor 1.3-1.4 (120) höhere Haftwahrscheinlichkeit von Deuterium gefunden. Der Wert von 1.4 entspricht der Wurzel aus dem Massenverhältnis, um die sich beispielsweise die Impulse der eingesetzten Gase oder auch die Dichte der verfügbaren Vibrationszustände unterscheiden. Die Autoren der oben erwähnten Untersuchungen weisen auf diese Übereinstimmung hin, ohne

jedoch eine konkrete Aussage bezüglich der Ursache dieses Masseneffektes zu machen.

Bei dem System Wasserstoff/Nickel ist möglicherweise für den Prozeß der Haftung und nachfolgenden Dissoziation unter Ausbildung zweier Metall-Wasserstoff-Bindungen eine elektronische Anregung des Festkörpers für den notwendigen Energieübertrag von Bedeutung, im Unterschied zu der mit Phononen-Anregung erklärbaren molekularen Streuung (Kap. 5.5.1.). Modell-Berechnungen weisen darauf hin, daß dieser elektronische Mechanismus für das Haften leichter, chemisch reaktiver Teilchen wichtig sein könnte (170-172). Nach einer von Nørskov und Lundquist (173) entwickelten Modellvorstellung sinkt bei der Annäherung an die Oberfläche das antibindende MO beispielsweise eines Wasserstoffmoleküls unter die Fermienergie E_F . Findet diese Annäherung mit einer hohen Geschwindigkeit statt, so sinkt dieser unbesetzte Zustand, verursacht durch die Bewegung des Teilchens, noch weiter unter E_F ohne adiabatisch aufgefüllt zu werden. Durch den Übergang eines Elektrons aus dem Festkörper in diesen Zustand entsteht im Festkörper ein Loch, was einer Elektron-Loch-Paar-Anregung und damit einem Energieübertrag auf den Festkörper entspricht. Eine experimentelle Bestätigung für eine solche elektronische Anregung stellt die Beobachtung von Chemilumineszenzerscheinungen bei der Adsorption von Sauerstoff an Aluminium (174) oder von Halogenen an Natrium (175) dar.

Im Unterschied zur Ni(110)-Fläche handelt es sich bei dem System $H_2/D_2/Ni(111)$ um ein Beispiel einer aktivierten Adsorption. Aus den gewonnenen Daten zur Winkel- und Energieabhängigkeit des dissoziativen Haftkoeffizienten an Ni(111) ergibt sich, daß die Aktivierungsenergie der Adsorption durch die Normalenkomponente der kinetischen Energie des einfallenden Strahls $\langle E_1 \rangle$ überwunden werden kann, und sich der Zusammenhang von Haftwahrscheinlichkeit und $\langle E_1 \rangle$ über

den gesamten untersuchten Energiebereich $10 < \langle E_1 \rangle < 120$ meV durch den Ausdruck $s_o \sim (\langle E_1 \rangle)^{2.2}$ beschreiben läßt. Der Anfangshaftkoeffizient steigt dabei von $s_o \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ bis auf einen Wert von 0.4 bei $\langle E_1 \rangle = 120$ meV an. Winkler und Rendulic haben aus Messungen der Adsorption von Wasserstoff aus einem isotropen thermischen Gas mit einer Temperatur $T_g = 300$ K an Ni(111) mit $T_s = 140$ K den Anfangshaftkoeffizienten zu $s_{o,th} \approx 0.05$ bestimmt (16). Eine Korrelation der beiden unterschiedlichen Messungen sollte möglich sein durch eine Integration über die in dieser Arbeit bestimmte Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Geschwindigkeit $s_o(v)$, über die Geschwindigkeitsverteilung der aus einem thermischen Gas auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen $-g(v)$ (siehe Kap. 2.1.)- und über sämtliche Einfallswinkel nach

$$s_{o,th} = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} s_o(v) \cdot g(v) \cdot \cos\vartheta_i \cdot \sin\vartheta_i \, d\vartheta_i \, dv \quad /40/$$

unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des auftreffenden Flusses vom Winkel $I = I_o \cos\vartheta_i$.

Da die Funktion $s_o(v)$ nur bis zu einer Energie von 120 meV bestimmt werden konnte, muß für die Integration eine Annahme über den weiteren Verlauf bei höheren Energien gemacht werden. In Anlehnung an Ergebnisse von Balooch et al. (120, siehe unten) am System H_2/Cu und unter Berücksichtigung des an einer Ni(110)-Fläche gemessenen Haftkoeffizienten $s_o = 0.96$ (16) wurde dafür ein S-förmiger Verlauf mit einem Grenzwert von $s_o = 0.9$ angenommen. Für eine Gastemperatur von 300 K ergibt sich dann $s_{o,th} = 0.01$. Mögliche Fehlerquellen bei dieser Berechnung sind neben der Funktion $s_o(v)$ auch der nur mit einem relativ großen Fehler bestimmte absolute Wert für $s_o(65 \text{ meV}) = 0.09 \pm 0.04$.

Wegen der guten Oberflächenbeschaffenheit, die sich in einer hohen elastischen Reflektivität eines He-Teilchenstrahls widerspiegelt, und wegen des starken Anstiegs der Haftwahrscheinlichkeit von $1.5 \cdot 10^{-3}$ bis auf 0.4 kann ein Einfluß von Oberflächendefekten, wie er bei der Adsorption von Wasserstoff an Pt(111) über einen "Precursor" (165) festgestellt wurde, in der vorliegenden Untersuchung für Ni(111) ausgeschlossen werden.

Das einfachste Modell einer aktivierten Adsorption ist eine einzelne, eindimensionale Aktivierungsbarriere, der im Lennard-Jones-Potential die Energie $E^* > 0$ entspricht. Nach dieser Vorstellung sollte jedoch experimentell eine stufenförmige Funktion $s_o = f(\langle E_1 \rangle)$ beobachtet werden. In zwei Untersuchungen, in denen eine Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von $\langle E_1 \rangle$ - ($H_2/Cu(120)$) beziehungsweise von $\langle E_{kin} \rangle$ - ($N_2/W(110)$) (176) festgestellt werden konnte, wurde für diese Funktion ein S-förmiger Verlauf gefunden, welcher mit der Geschwindigkeitsbreite der eingesetzten Molekularstrahlen allein nicht erklärt werden konnte:

$N_2/W(110)$	$\langle E_{kin} \rangle$: 86-1300 meV	s_o : $3 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-1}$
$H_2/Cu(110)$	$\langle E_1 \rangle$: 30- 385 meV	s_o : 0.03 - 0.14
$Cu(100)/(310)$		0.02 - 0.1

Die Autoren erklären dieses Verhalten mit dem Vorhandensein einer Verteilung von Aktivierungsbarrieren unterschiedlicher Höhe. Als mögliche Ursachen dafür werden mehr oder weniger geeignete Stellen an der Oberfläche oder mehr oder weniger geeignete Orientierungen des Moleküls für die dissoziative Haftung genannt. Für H_2/Cu bestimmten Balooch et al. (120) aus den Wendepunkten der Funktion $s_o = f(\langle E_1 \rangle)$ die Höhe einer mittleren Aktivierungsbarriere: $Cu(110)$: ≈ 130 meV; $Cu(100)$, $Cu(310)$: ≈ 220 meV. Nach diesem Verfahren kann für die Ni(111)-Fläche ein Wert von $E^* > 100$ meV abgeschätzt werden.

Gegenüber den beiden Systemen H_2/Cu und $N_2/W(110)$ treten in der vorliegenden Untersuchung zwei wesentliche Unterschiede auf: Zum einen wird bis zu einer Energie von 120 meV und einem Haftkoeffizienten von 0.4 kein Abflachen der exponentiellen Zunahme von s_0 und kein Grenzwert für s_0 beobachtet. Ein Ansteigen bis auf einen Wert nahe eins, wie er an $Ni(110)$ gemessen wurde (16), erscheint somit möglich. Zum anderen wird auch bei kleinen Energien kein von der einfallenden Energie unabhängiger Haftkoeffizient gefunden. Eine solche Beobachtung, die ebenfalls mit dem Modell einer einzelnen Aktivierungsbarriere unvereinbar ist, wurde im Fall des H_2/Cu mit der Existenz von "Löchern" erklärt, durch die ein Teil der auftreffenden Moleküle auch ohne Überwindung einer Aktivierungsbarriere adsorbiert werden kann (177). .

Eine weitere interessante Fragestellung betrifft die Art der Energie, die für die Überwindung einer Aktivierungsbarriere nötig ist. So wurde für $H_2/D_2/Ni(111)$ ebenso wie für das System H_2/Cu (120) eine Abhängigkeit von $\langle E_1 \rangle$ gemessen, während für $N_2/W(110)$ (122) die Gesamttranslationsenergie entscheidend für die Adsorption ist. Inwieweit eine Rotations- oder Vibrationsanregung des Wasserstoffmoleküls eine Haftung erleichtern würde, wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Von Kubiak et al. (178) konnte mit der Mehrphotonenionisation die innere Energieverteilung von Wasserstoffmolekülen nach der Diffusion durch einen Kupferkristall und anschließender assoziativen Desorption bestimmt werden. Die Autoren finden eine im Vergleich zur Energie des Festkörpers etwas niedrigere mittlere Rotationsenergie, während sich für das Verhältnis der Besetzungszahlen der ersten beiden Vibrationsniveaus ein gegenüber der Boltzmannstatistik bei T_s nahezu hundertfach höherer Wert ergibt. Bei Anwendung des Prinzips des "Detailed Balancing" (siehe Kap. 5.5.3.) folgt aus dieser Beobachtung, daß an dieser Fläche eine Vibrationsanregung zu einer deutlichen Erhöhung der dissoziativen Haftwahrscheinlichkeit führen sollte. Die von

Balooch et al. (120) bei der Adsorption von Wasserstoff mittels eines geheizten Molekularstrahls an Kupfer gewonnenen Daten lassen einen solchen Effekt jedoch nicht erkennen. Dagegen sagen klassische Trajektorien-Berechnungen (179) eine den Desorptionsmessungen von Kubiak et al. entsprechende relative Bedeutung einer Rotations- beziehungsweise Vibrationsanregung für die Adsorption voraus. Solche Berechnungen sind empfindlich von den zugrunde gelegten Potentialhyperflächen abhängig.

Von Nørskov et al. wurde in einer selbstkonsistenten Berechnung die Potentialfläche für ein Wasserstoffmolekül an einer Metallfläche -Mg(0001)- bestimmt (180). Die Autoren finden neben einer Aktivierungsbarriere für die dissoziative Adsorption auch eine Barriere für den Übertritt aus der Gasphase in den molekular gebundenen Zustand. Wird die erste, äußere Barriere, für die in der vorliegenden Arbeit kein Hinweis gefunden werden konnte, nicht berücksichtigt, so entspricht das berechnete Potential qualitativ der in Abb. 45a wiedergegebenen Potentialfläche. Die Linien gleicher potentieller Energie sind darin als Funktion des Abstands y des Moleküls zur Oberfläche und des internuklearen Abstands x aufgetragen. Das H_2 -Molekül wurde als parallel zur Oberfläche orientiert angenommen. In diesem Fall wird ein auftreffendes Molekül seine kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche nicht ohne weiteres in eine für die Überwindung der Aktivierungsbarriere notwendige Vibrationsanregung parallel zur Oberfläche umwandeln können. Eine solche Schwingungsanregung wird dagegen sehr effektiv durch einen Energieübertrag vom Festkörper bewirkt werden können. Für einen solchen Fall ist daher eine Zunahme der Haftwahrscheinlichkeit mit T_s und eine Abnahme mit steigender Translationsenergie zu erwarten.

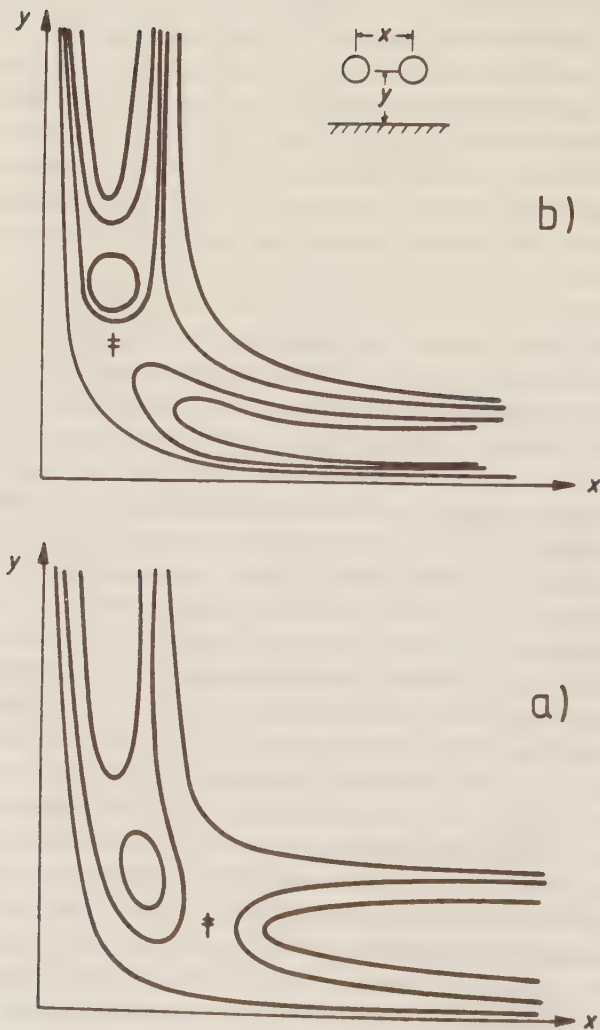


Abb. 45 Qualitative Energiefläche für eine dissoziative Chemisorption in Schichtliniendarstellung;
 (a) Aktivierungsbarriere im Ausgangskanal
 (b) Aktivierungsbarriere im Eingangskanal

Die experimentellen Beobachtungen können hingegen durch das in Abb. 45b wiedergegebene Potentialdiagramm erklärt werden. Die Aktivierungsbarriere kann ohne Haftung im "Precursor" allein durch die Translationsenergie $\langle E_1 \rangle$ überwunden werden. An einem einfachen, semiklassischen Potential dieser Art wurden von Tantardini und Simonetta (181) Trajektorien-Berechnungen zur Dynamik der Chemisorption von H_2 an Pt(111) durchgeführt. Die Autoren gelangen damit zu einer qualitativen Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten zur Winkelabhängigkeit der Chemisorptionswahrscheinlichkeit. Eine derartige Potentialfläche könnte als Grundlage für entsprechende Berechnungen für das System Wasserstoff/Nickel dienen (siehe unten). Die Vorstellung einer Chemisorption über eine solche Energiehyperfläche läßt es verständlich erscheinen, daß nicht ein stufenartiger Anstieg des Haftkoeffizienten bei Erhöhung von $\langle E_1 \rangle$ beobachtet wird. Vielmehr führen mit zunehmender Energie eine immer größere Zahl von Trajektorien zur dissoziativen Haftung.

Die in Abb. 45 wiedergegebenen Potentialdiagramme entsprechen denen von Atom-Molekül Reaktionen $A + BC \rightarrow AB + C$ in der Gasphase, wie sie ausführlich von Polanyi und Schreiber mit gekreuzten Molekularstrahlen untersucht worden sind (182). Je nachdem, ob sich die Aktivierungsbarriere einer derartigen Reaktion im Eingangskanal, also auf der Seite der Reaktanden, oder im Ausgangskanal, auf der Seite der Produkte, befindet, kann sie entweder durch eine Translationsanregung oder durch eine Vibrationsanregung überwunden werden. Als Analogon eines molekular adsorbierten Zustands an der Oberfläche kann in der Gasphase ein langlebiger Stoßkomplex angesehen werden. Seine Lebensdauer kann im Fall der Reaktion $H^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H^+$ ein Vielfaches einer Schwingungsperiode betragen (183).

Vor kurzem von Lee und DePristo (184) für die Systeme $H_2/Ni(100)/Ni(110)/Ni(111)$ durchgeführte Berechnungen zeigen die Grenzen dieser einfachen Modelle auf und weisen auf die Bedeutung sehr spezifischer Eigenschaften der jeweiligen Potentialflächen hin, die empfindlich von Parametern wie dem Gleichgewichtsabstand der adsorbierten Spezies von der Oberfläche oder der unterschiedlichen Bindungsenergie an verschiedenen Plätzen innerhalb der Einheitszelle abhängig sind. So finden die Autoren für $Ni(111)$ eine Aktivierungsbarriere für die dissoziative Adsorption im Ausgangskanal, die jedoch effektiv sowohl durch die Translationsenergie als auch durch Anregung der Vibration überwunden werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse deuten dabei auf eine Abhängigkeit von der gesamten kinetischen Energie und nicht nur von deren Komponente senkrecht zur Oberfläche hin. Entsprechende Trajektorien-Berechnungen für die $Ni(110)$ -Fläche sagen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund eine Unabhängigkeit des Anfangshafteffizienten von der kinetischen Energie voraus.

Ein weiteres Ergebnis der Berechnungen von Lee und DePristo (766) ist die unterschiedliche Haftwahrscheinlichkeit an $Ni(110)$ je nach Auftreffpunkt des H_2 -Moleküls. So kann Wasserstoff oberhalb des "Kurzen-Brücken"-Platzes (siehe Abb. 20) sehr leicht direkt dissoziieren, während er beim Auftreffen auf einen "Langen-Brücken"-Platz mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder zurück in die Gasphase gestreut wird. Damit kann möglicherweise die experimentelle Beobachtung einer elastischen und direkt-inelastischen Streuung von Wasserstoff an $Ni(110)$ erklärt werden, welche zeigt, daß an dieser sehr reaktiven Fläche ein kleiner Anteil molekular gestreut wird und eine Haftwahrscheinlichkeit von eins nicht erreicht wird. Analog dem System $H_2/Cu(120)$ ist auch für Wasserstoff an $Ni(111)$ für den Fall, daß die Energie des einfallenden Teilchens die Höhe der Aktivierungsbarriere der adiabatischen Energiefläche überschreitet,

ein ähnliches Verhalten zu erwarten mit einem Grenzwert für den Anfangshaftkoeffizienten kleiner eins.

Auf eine andere mögliche Ursache für die Beobachtung einer kohärenten, molekularen Streuung von Wasserstoff an Nickel unter den genannten Bedingungen weisen Harris und Andersson (185) hin. In Zusammenhang mit einer von ihnen entwickelten Modellvorstellung, wonach die Anregung eines s-d-Elektronen-Übergangs bei der dissoziativen Haftung von Wasserstoff an Übergangsmetallen von Bedeutung ist, machen die Autoren für diese Streuung eine elektronische "Nicht-Adiabazitizität" verantwortlich. Danach kann das elektronische System Molekül-Festkörper wegen der endlichen Geschwindigkeit des sich der Oberfläche nähernden Moleküls nicht rasch genug den jeweiligen Gleichgewichtszustand einnehmen.

5.5.3. Assoziative Desorption

Einen Zusammenhang zwischen den Daten der Adsorption und denen der Desorption liefert unter Gleichgewichtsbedingungen das Prinzip des "Detailed Balancing". Diesem Prinzip zufolge verlaufen im Gleichgewichtszustand ein molekularer Prozeß und seine Umkehrung, hier die Adsorption und Desorption von Molekülen an einer Oberfläche, im Mittel mit derselben Geschwindigkeit ab (186). Cardillo et al. (187) haben dieses Prinzip erfolgreich auch auf ein sich nicht im Gleichgewicht befindliches System angewandt, nämlich auf eine Molekularstrahluntersuchung des Systems Wasserstoff/Kupfer. Es gelang ihnen damit, aus den Daten der Adsorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche $\langle E_1 \rangle = \cos^2 \vartheta_i \cdot \langle E_{kin} \rangle$ die gemessene Winkelverteilung desorbierender Moleküle zu berechnen. Nach dem Prinzip des "Detailed Balancing" sollte der Haftkoeffizient bei fester Energie des einfallenden Strahls mit $\cos^{n-1} \vartheta_i$ variieren,

wenn die Desorption durch eine $\cos^n \theta_1$ -Verteilung beschrieben werden kann. Damit in guter Übereinstimmung stehen neben den erwähnten Daten an einigen Kupferflächen auch ein Ergebnis für das System $H_2/Ni(111)$ (98): Adsorption $n \approx 3.5$, Desorption $n \approx 4.5$. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Exponenten wie folgt bestimmt: Adsorption $n \approx 4.4$, Desorption $n \approx 5$. Bei der Messung von Desorptionswinkelverteilungen wurde schon früher experimentell festgestellt, daß die Größe des Exponenten empfindlich von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig ist. So wurde von Palmer et al. (94) mit zunehmender Güte der Oberfläche, welche sich im Ausmaß der spekularen Streuung ausdrückte, eine Zunahme von $n=2.5$ bis auf $n=4.0$ gefunden. Unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenzen kann damit festgestellt werden, daß die nach dem Prinzip des "Detailed Balancing" vorhergesagte Korrelation zwischen Adsorptions- und Desorptionsverteilung auch für das System Wasserstoff/Nickel gegeben ist.

Der Versuch, eine gerichtete Desorptionswinkelverteilung in einem einfachen Modell zu erklären, wurde bereits im Zusammenhang mit dem ersten experimentellen Nachweis einer solchen Verteilung von van Willigen unternommen (125). In seinem Modell geht der Autor von einer einzelnen Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption aus, welcher im Bild des Lennard-Jones-Potentials die Energie E^* entspricht (Abb. 44). Er nimmt an, daß die Höhe dieser Barriere über die ganze Oberfläche und damit für alle Molekül-Oberflächen-Konfigurationen konstant ist, und daß die Ebenen gleicher potentieller Energie, welche parallel zur Oberfläche verlaufen, flach sind. Van Willigen nimmt weiterhin an, daß ein Gleichgewicht zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen und den Molekülen in der Gasphase besteht. Bei Anwendung des Prinzips des "Detailed Balancing" kann die Winkelverteilung desorbierender Moleküle aus der winkelabhängigen Haftwahrscheinlichkeit aus einem Gas mit der Temperatur $T_g = T_s$ be-

rechnet werden. Für den relativen Fluß desorbierender Moleküle als Funktion von ϑ_e und T_s ergibt sich dann:

$$\frac{F(\vartheta_e, T_s)}{F(0^\circ, T_s)} = \frac{E^* + RT_s \cos^2 \vartheta_e}{(E^* + RT_s) \cos \vartheta_e} \exp \left(-\frac{E^*}{RT_s} \tan^2 \vartheta_e \right) \quad /41/$$

In Abb. 39 ist der Verlauf dieser Funktion wiedergegeben, berechnet mit einer mittleren Oberflächentemperatur von 406 K, welche dem Temperaturmaximum der thermischen Desorptionsspektren entspricht, und einer Aktivierungsenergie von 70 meV. Obwohl dieses Modell in vielen Fällen zur Erklärung einer gerichteten Winkelverteilung und zur Abschätzung einer Aktivierungsenergie herangezogen wurde, wiesen in der Vergangenheit mehrere Autoren auf Mängel des Van-Willigen-Modells hin (97,120,177). So sagt Gleichung /41/ in Zusammenhang mit den hier gemessenen thermischen Desorptionsspektren eine Verschiebung des Temperaturmaximums zu höheren Werten mit steigendem Winkel ϑ_e voraus. Bei einer Aktivierungsenergie von 70 meV sollte diese Abweichung bei $\vartheta_e = 50^\circ$ 12 K und bei 40° noch 6 K betragen. Ebenso wie in zwei anderen Arbeiten (97,131) konnte auch in dieser Untersuchung mit $T_{\max} = 407 \pm 3^\circ$ (Abb. 38) ein solcher Effekt nicht beobachtet werden. Des weiteren stimmen die Geschwindigkeitsverteilungen solcher Art desorbierender Moleküle, soweit diese bisher über Flugzeitmessungen bestimmt werden konnten (129,177), ebenfalls nicht mit den Vorhersagen des Van-Willigen-Modells überein.

Schließlich sagt dieses Modell zwar die experimentell beobachtete Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Translationsenergie des Teilchens senkrecht zur Oberfläche richtig voraus, läßt für den Verlauf dieser Abhängigkeit $s_0 = f(\langle E_1 \rangle)$ jedoch einen stufenförmigen Anstieg erwarten. Die zur Erklärung des gemessenen S-förmigen Verlaufs von Balooch et al. (120) sowie von Comsa und David (177) entwickelte

Modellvorstellung einer Verteilung von Aktivierungsbarrieren unterschiedlicher Höhe wurde bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt. Auch mit dieser Annahme können jedoch die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen desorbierender Moleküle nicht erklärt werden.

Im Bild der bisher erwähnten Modelle mit ihrer Vorstellung einer Aktivierungsbarriere für die Adsorption wird die experimentelle Beobachtung einer gerichteten Desorption damit erklärt, daß ein Molekül für die Desorption in Richtung der Oberflächennormalen weniger Energie benötigt als für die Desorption unter einem streifenden Winkel. Im Unterschied dazu machen Horton und Masel (188) für die gerichtete Desorption die Ausrichtung desorbierender Moleküle durch die periodischen Komponenten des Wechselwirkungspotentials in Nähe der Desorptionsstellen verantwortlich. Nach dieser Vorstellung sollte jedoch an einer Ni(110)-Fläche mit ihrer im Vergleich zur Ni(111)-Fläche sicherlich ausgeprägteren Korrugation eine stärker gerichtete Desorptionswinkelverteilung beobachtet werden. Diese Vorhersage steht im Gegensatz zu dem experimentellen Befund einer einfachen Kosinusverteilung im Fall des Ni(110).

Ohne auf die möglichen Ursachen einer gerichteten Desorption einzugehen, hat Doyen (189) einen quantenmechanischen Formalismus entwickelt, wonach sich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Exponenten n der Desorptionswinkelverteilung und der mittleren Energie senkrecht zur Oberfläche, mit der die Teilchen desorbieren, ergibt:

$$\langle E_1 \rangle = \frac{1}{2} (3 + n) k_B T_s \quad /42/$$

Mit diesem Modell gelang es bei einer Reihe von Systemen, bei denen Moleküle nach der Permeation durch einen Kristall von dessen Oberfläche desorbieren, die gemessene Geschwindigkeitsverteilung zu berechnen. In Übereinstimmung mit dem

Prinzip des "Detailed Balancing" und dem Experiment sagt dieses Modell auch einen Unterschied von eins zwischen den Exponenten der Adsorptions- und Desorptionswinkelverteilung voraus. Mit $n=5$ berechnet sich der Energieüberschuß, bezogen auf den Wert von $2k_B T_s$ für den Fall einer Knudsen-Desorption (4), zu $4k_B T_s$. Mit $T_s=407$ K erhält man dafür einen Wert von ≈ 70 meV. Vergleicht man diese Zahl mit der über das Van-Willigen-Modell bestimmten Aktivierungsenergie der Adsorption, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Beide berechneten Werte liegen jedoch unter der experimentell abgeschätzten Größe einer solchen Aktivierungsenergie von ≥ 100 meV (Kap. 5.5.2.).

Keine der bisher entwickelten Modellvorstellungen kann sämtliche experimentellen Daten, welche im Zusammenhang mit einer winkelabhängigen Adsorption und Desorption gesammelt wurden, erklären. Um ein vollständiges Bild der Dynamik dieser Prozesse zu entwickeln, wird es notwendig sein, weitere Messungen durchzuführen, insbesondere Flugzeitmessungen von Molekülen, welche direkt und nicht erst nach einer Permeation von der Oberfläche desorbieren. Wie der Vergleich einer Studie der inneren Freiheitsgrade von Wasserstoff nach Permeation durch einen Kupferkristall (178) mit den von Balooch et al. durchgeführten Molekularstrahl-experimenten zur Adsorption an Kupfer (120) zeigt, läßt sich ein einfacher Zusammenhang der Daten dieser beiden Untersuchungen über das Prinzip des "Detailed Balancing" nicht herstellen.

Es wird nötig sein, die Oberflächenbeschaffenheit bei solchen Experimenten sehr sorgfältig zu kontrollieren. Welchen Einfluß die kristallographische Güte auf die Winkelverteilung haben kann, wurde bereits oben erwähnt und zeigt sich auch in der hier durchgeführten Untersuchung sehr deutlich im unterschiedlichen Verhalten der Ni(110)- und Ni(111)-Fläche. Ein weiteres wichtiges Kriterium stellt die Reinheit

der Oberfläche dar. Die ersten Untersuchungen gerichteter Desorptionswinkelverteilungen wurden an zum Teil erheblich mit Schwefel und Kohlenstoff verunreinigten Proben durchgeführt. Die daraufhin geäußerte Vermutung eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen dieser Verunreinigung und einer entsprechenden Desorption konnte von Comsa et al. für $D_2/Pd(100)$ bestätigt werden (128), nicht hingegen für $H_2/D_2/Cu(100)/Cu(111)$ (129). Auf Grund der sorgfältigen Reinigung der Probe und der empfindlichen Kontrolle der Reinheit mit der HD-Bildungsrate (Kap. 5.4.2.) kann für das hier untersuchte System $H_2/D_2/Ni(111)/Ni(110)$ eine merkliche Kontamination der Oberfläche mit Schwefel oder Kohlenstoff und damit auch der oben erwähnte Zusammenhang ausgeschlossen werden. Damit wird auch die Schlußfolgerung von Comsa et al. unterstützt, wonach geringe Unterschiede in der Winkel- und Energieverteilung desorbierender D_2 -Moleküle an einer schwefelfreien und einer teilweise mit Schwefel bedeckten $Ni(111)$ -Fläche auf eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche, verursacht durch die Reinigungsprozedur, zurückzuführen sind (96).

Mit der Methode der Relaxationsspektroskopie mit moduliertem Molekularstrahl konnte die Desorptionsenergie im Bereich vernachlässigbar kleiner Bedeckungen zu $E_{des} = 71 \pm 8$ kJ/mol bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit Literaturdaten überein, soweit diese auf den Grenzfall $\theta=0$ extrapoliert werden. So erhielten Lapujoulade und Neil (190) aus TDS-Messungen einen Wert von 85 kJ/mol, der mit wachsender Bedeckung auf etwa 96 kJ/mol anstieg. Bei der Bestimmung der isosteren Adsorptionsswärme aus Adsorptionsisothermen fanden Christmann et al. einen ähnlichen Verlauf für E_{ad} ($E_{ad} = E_{des} + RT/2$ (167)), den sie mit einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen erklärten (95).

5.5.4. Abwesenheit eines magnetokatalytischen Effekts

Seit der ersten Beobachtung des Hedvall-Effektes sind eine Reihe von theoretischen Modellvorstellungen entwickelt worden, um die beobachteten Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität eines Festkörpers und seinen magnetischen Eigenschaften zu erklären (191 und dort angegebene Referenzen). An dieser Stelle sollen nur zwei Modelle erwähnt werden, die sich mit der Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit einer magnetischen Oberfläche befassen und dabei zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Gemäß den Vorstellungen von Das und Mahanty (192), wonach die Dissoziationsenergie eines H_2 -Moleküls auf Grund einer Absenkung eines der Zeeman-Niveaus in der Nähe einer magnetischen Oberfläche herabgesetzt wird, ist beim Überschreiten der Curie-Temperatur ein Absinken der H_2/D_2 -Austauschrate zu erwarten. Aus der theoretischen Behandlung der Wasserstoffankopplung an eine magnetische Oberfläche ziehen Moran-Lopez und Falicov (193) die Schlußfolgerung, daß die magnetischen Momente der Oberfläche ein magnetisches Moment im Wasserstoffatom mit antiferromagnetischer Kopplung induzieren. Nach dieser Vorstellung sollte ein Wasserstoffmolekül mit antiparallelen Spins nicht ohne Spin-Umkehr an zwei benachbarte Oberflächenatome mit parallelem Spin ankoppeln können. Die dissoziative Haftwahrscheinlichkeit sollte in diesem Fall bei Temperaturen oberhalb von T_C deutlich erhöht sein.

Es kann heute als experimentell gesichert gelten, daß die Nickel-Oberfläche ferromagnetisch ist (194-196). In diesem Zusammenhang muß jedoch zwischen einem Ferromagnetismus langer Reichweite und einem von nur kurzer Reichweite unterschieden werden. So konnte mit der Streuung von Spin-polarisierten Elektronen an einer Ni(100)-Fläche festgestellt werden, daß der Ferromagnetismus langer Reichweite innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls verschwindet, und

daß die dafür bestimmte Curie-Temperatur mit der des Festkörpers übereinstimmt (195). Dagegen konnte eine "lokale" ferromagnetische Ordnung bis zu einer Temperatur $T_s = 2T_c$ mit der Elektronen-Einfang-Spektroskopie ($D^+ + 2e^- \rightarrow D^0$) nachgewiesen werden (197). Das örtliche Auflösungsvermögen dieser äußerst oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethode ist durch die laterale Ausdehnung des Wechselwirkungsreichs der gestreuten D^+ -Ionen bestimmt und liegt im Bereich einiger hundert atomarer Abstände. In diesem Bild des "lokalen" Ferromagnetismus, welcher auch bei Temperaturen weit oberhalb der Curie-Temperatur noch nicht verschwunden ist, erscheint es verständlich, daß eine chemische Reaktion wie die dissoziative Haftung von Wasserstoff an Nickel als ein lokaler Prozeß nicht von dem Übergang zwischen ferromagnetischem und paramagnetischem Zustand beeinflusst wird. So werden in der vorliegenden Untersuchung bei den durchgeführten Experimenten zur Abhängigkeit der HD-Bildungsrate von der Oberflächentemperatur an beiden Ni-Flächen, soweit sie vorher gründlich gereinigt worden sind, keine besonderen Effekte in der Nähe der Curie-Temperatur des Festkörpers festgestellt.

Die im Falle einer Verunreinigung der Flächen mit Kohlenstoff beobachtete stufenartige Abnahme der H_2/D_2 -Austauschaktivität beim Unterschreiten der Curie-Temperatur kann mit der schon früher beobachteten Segregation von Kohlenstoff aus dem Kristallinneren an die Oberfläche (85) erklärt werden. Wahrscheinlich ist dieses Segregationsverhalten von Kohlenstoff auch für die in der Literatur beschriebenen Änderungen der Kinetik der Hydrierung von Ethylen oder der H_2/D_2 -Austauschreaktion an Kupfer-Nickel-Legierungen (147) sowie der isothermen Desorption von Wasserstoff von Nickel (148) in Nähe der Curie-Temperatur verantwortlich. So waren im Fall der NiCu-Legierungen deren Oberflächen nach Angaben der Autoren mit bis zu 10% einer Monolage an Kohlenstoff kontaminiert (147). Eine mögliche Ursache dieser Segregation

von Kohlenstoff könnte die mit dem Phasenübergang Ferromagnetismus-Paramagnetismus verbundene leichte Ausdehnung des Nickelgitters sein (198). Dieser Effekt einer Volumenvergrößerung am Curie-Punkt könnte auch für die beobachteten Änderungen in der Kinetik der oben erwähnten Reaktionen (Kap. 5.4.1), in deren Verlauf es zu einer Abtragung von Metallatomen des Festkörpers kommt (142-145), verantwortlich sein.

Das Segregationsverhalten des Sauerstoffs kann dagegen nicht mit der Curie-Temperatur des Festkörpers korreliert werden. Im Unterschied zum Kohlenstoff liegt die Temperatur, bei der Sauerstoff in den Festkörper diffundiert, weit oberhalb von T_C und verschiebt sich mit abnehmender Konzentration zu höheren Werten.

6. Die Wechselwirkung von NO mit einer Germaniumoberfläche

Die Kenntnis der Beteiligung der inneren Freiheitsgrade eines Moleküls bei einfachen Oberflächenreaktionen, wie zum Beispiel der Desorption, ist für ein besseres Verständnis der Dynamik solcher Reaktionen sehr wichtig. Die eindeutige Unterscheidung und Zuordnung zum Teil nebeneinander vorliegender Streukanäle wird in vielen Fällen erst durch die Messung des Ausmaßes entsprechender Energieübertragungen ermöglicht. Bei der Streuung leichter, zweiatomiger H_2 -, D_2 - und HD-Moleküle treten in den gemessenen Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen neben den einfachen Beugungsstrukturen weitere Signale auf, die rotations-inelastischen Prozessen zugeordnet werden können (2). Es gelang auf diese Weise, Überträge von Translations- in Rotationsenergie beziehungsweise die Kopplung der Rotation an die Vernichtung oder Anregung von Phononen an mehreren Nichtmetallen und Metallen nachzuweisen (42,43,113,114,157,199-201).

Bei der Streuung schwererer Moleküle erlauben derartige hochauflösende Messungen wegen der stark erhöhten Phononen-inelastizität und der damit verbundenen Verbreiterung der Streuverteilungen keine solchen Aussagen bezüglich der Beteiligung innerer Freiheitsgrade (2). Dagegen konnten auf diesem Gebiet innerhalb der letzten fünf Jahre mit einer Reihe von "direkteren" Methoden Erfolge erzielt werden. Neben der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz, mit der auch die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt wurden, fanden dabei die Mehr-Photonen-Ionisation (202-205), die Messung der Chemilumineszenz (206,207) sowie die Energiebestimmung mit einem Bolometer (208) Einsatz.

Die Wechselwirkung von NO mit einer Germaniumoberfläche wurde hier ausführlich untersucht, um zum einen die Möglich-

keiten der Laserinduzierten Fluoreszenz zur Charakterisierung von Streuprozessen aufzuweisen. Zum anderen dienten diese Messungen als Vergleich für die in Kapitel 7. dargestellten Ergebnisse zur Bildung von NO bei der Dissoziation von Stickstoffdioxid an Germanium.

6.1. Streuung von NO an Germanium

Die Streuung von NO an Germanium erfolgt molekular. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit des NO an einer reinen Germaniumfläche konnte durch Registrierung thermischer Desorptionsspektren von GeO in Abhängigkeit von der Dosis zu kleiner 1% bestimmt werden. Diese obere Grenze für die Dissoziationswahrscheinlichkeit gilt für den gesamten untersuchten Bereich der kinetischen Energie ($86 \text{ meV} < \langle E_{\text{kin}} \rangle < 820 \text{ meV}$) und der Oberflächentemperatur ($145 \text{ K} < T_s < 940 \text{ K}$).

Wie in Kapitel 7. gezeigt wird, desorbiert eventuell gebildetes Oxid erst oberhalb von 700 K ausreichend rasch als GeO. Als mögliche Quellen für eine solche Oxidbildung kommen neben der Dissoziation von NO auch der Zerfall des als Verunreinigung im NO-Strahl immer vorhandenen NO₂ in Frage. Der Anteil von NO₂ im NO-Molekularstrahl konnte durch Ausfrieren in einer Aceton/Trockeneis-gekühlten Falle auf unter 0.2% gesenkt werden. Wegen der hohen Zerfallswahrscheinlichkeit des Stickstoffdioxids (Kap. 7.) und der zum Teil mehrstündigen Meßdauer konnten sich dennoch im Verlaufe einer Messung erhebliche Mengen an Oxid auf der Germaniumfläche bilden. Um reproduzierbare Meßbedingungen zu schaffen, wurde daher die Oberfläche des Germaniumkristalls für Messungen unterhalb von 600 K zunächst in einem reinen NO₂-Strahl vollständig oxidiert. Eine derartige Fläche wird im Folgenden mit Ge-Ox bezeichnet.

Auch nach einer Dosis von 500 Langmuir NO konnte mit anschließender thermischer Desorption kein Aufbau einer Bedeckung an NO beobachtet werden. Eine obere Grenze für die Aktivierungsenergie der Desorption für den Grenzfall kleiner Bedeckung konnte mit der Relaxationsspektroskopie mit moduliertem Molekularstrahl (Kapitel 3.2.) ermittelt werden. So wurde die Verweilzeit eines NO-Moleküls auf der Oberfläche mit der Annahme einer Desorption erster Ordnung nach

$$\tau = k_d^{-1} = \frac{\tan \varphi}{2\pi\nu} \quad /43/$$

mit der Nachweisgrenze $\Delta\varphi \approx 2^\circ$ und einer Chopper-Frequenz von $\nu = 120$ Hz zu $\tau < 5 \cdot 10^{-5}$ s bestimmt.

Mit dem häufig verwendeten präexponentiellen Faktor $\nu_d = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (163) und der niedrigsten erreichbaren Oberflächentemperatur von $T_s = 150$ K ergibt sich dann über die Beziehung /21/ für die Aktivierungsenergie der Desorption $E_{\text{des}} < 25$ kJ/mol. Im Falle einer nichtaktivierten Adsorption entspricht dieser Wert der Adsorptionsenergie des NO an Germanium.

In Abb. 46 sind drei Winkelverteilungen für die Streuung von NO an einer adsorbat-freien Germaniumfläche mit einer Oberflächentemperatur von 720 K wiedergegeben. Die kinetische Energie des Molekularstrahls wurde durch Heizen der Düse und Mischen mit Helium verändert (Kap. 2.2.2.2.). Die aufgetragenen Werte sind die mit dem Massenspektrometer gemessenen Intensitäten ohne Dichte/Fluß-Korrektur (siehe unten) und wegen der unterschiedlichen Strahlintensitäten auf gleiches Signal bei $\vartheta_e = 0^\circ$ normiert worden. Die Verteilung bei $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 100$ meV läßt sich sehr gut mit einer einfachen $\cos \vartheta$ -Funktion beschreiben. Dieses Streuverhalten kann verursacht sein einmal durch eine einfache Knudsen-Desorption vorher adsorbierter NO-Moleküle (4) und zum anderen durch Streuung an den auch makroskopisch deutlich erkennbaren Oberflächendefekten (Kap. 4.4.2.) des Germaniumkristalls.

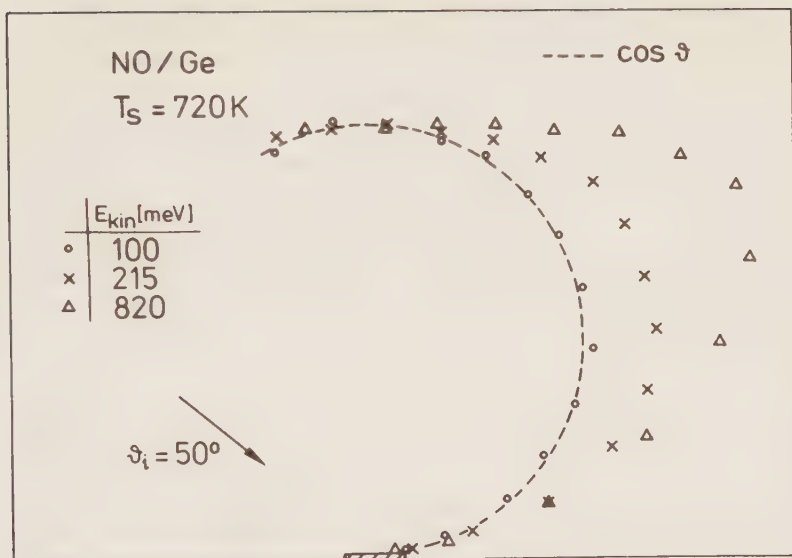


Abb. 46 Winkelverteilungen von NO gestreut an Germanium mit unterschiedlicher kinetischer Energie; $\vartheta_i = 50^\circ$, $T_s = 720 \text{ K}$
 Die Intensitäten der Verteilungen wurden auf den gleichen Wert in Normalenrichtung normiert

Das Auftreten einer zum Teil spekulär gerichteten Streuung höher energetischer NO-Moleküle schränkt jedoch das mögliche Ausmaß dieser Rauigkeit ein und weist auf das Vorhandensein wohlgeordneter Germaniumfacetten auf mikroskopischer Ebene hin. Mit ansteigender kinetischer Energie nimmt der Anteil der direkt-inelastisch gestreuten NO-Moleküle immer mehr zu. Ein entsprechendes Streuverhalten ist schon früher, beispielsweise an dem System NO/Graphit, gemessen worden (66).

Ein wichtiges Kriterium für die Unterscheidung des direkt-inelastisch gestreuten Anteils von adsorbiert-desorbierten Teilchen ist die Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten

Moleküle. Deren exakte Bestimmung erfolgt üblicherweise durch eine Flugzeitmessung, die jedoch im eingesetzten experimentellen Aufbau nicht möglich war. Daher wurde die Abhängigkeit des Massenspektrometersignals von der Dichte des nachzuweisenden Gases für eine Ermittlung der kinetischen Energie der gestreuten NO-Moleküle herangezogen.

Das Massenspektrometer mißt nicht den Fluß -J- sondern die Dichte -N/V- nach

$$N/V \sim J/\langle c \rangle$$

$$\sim J/T^{1/2}$$

/44/

mit der mittleren Geschwindigkeit $\langle c \rangle$ und der Annahme einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung für die von der Oberfläche rückgestreuten beziehungsweise desorbierten Teilchen. In Abb. 47 ist für einen NO-Molekularstrahl mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 86 \text{ meV}$ die mit dem QMS gemessene gestreute Intensität als Funktion der Oberflächentemperatur aufgetragen. Aus der Übereinstimmung der Meßwerte mit dem ebenfalls eingetragenen $T^{-1/2}$ -Verlauf für solchermaßen gestreute Teilchen kann bezüglich der Translation auf eine Akkommodation an die Oberflächentemperatur geschlossen werden. Dagegen ist die Geschwindigkeit der Teilchen nach einer direkt-inelastischen Streuung noch überwiegend durch die des auftreffenden Molekularstrahls bestimmt.

Ein Versuch, die kinetische Energie der NO-Teilchen aus der Dopplerverbreiterung der Linien im LIF-Spektrum (Kap. 3.4.) zu ermitteln (69), scheiterte, da die mit einem Etalon erreichbare Linienbreite des Laserlichtes von 0.1 cm^{-1} im Bereich der zu erwartenden Dopplerverbreiterung lag.

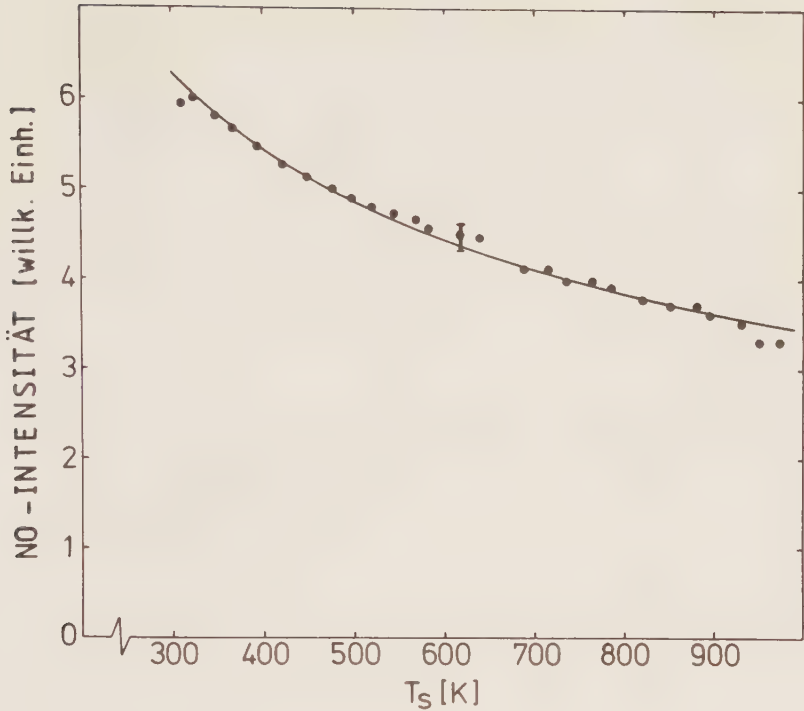


Abb. 47 Massenspektrometersignal von gestreutem NO in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur

6.2. Rotationszustandsverteilung von an Germanium gestreuten NO-Moleküle

Die Rotationszustandsverteilung der gestreuten NO-Moleküle wurde mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz (Kap. 3.3) bestimmt. Die geometrische Meßanordnung und die für die Messung wichtigen Parameter sind an einer früheren Stelle (Kapitel 4.5, 4.6) erläutert worden. In Abb. 48 sind zwei Ausschnitte eines LIF-Spektrums von NO-Molekülen wiederge-

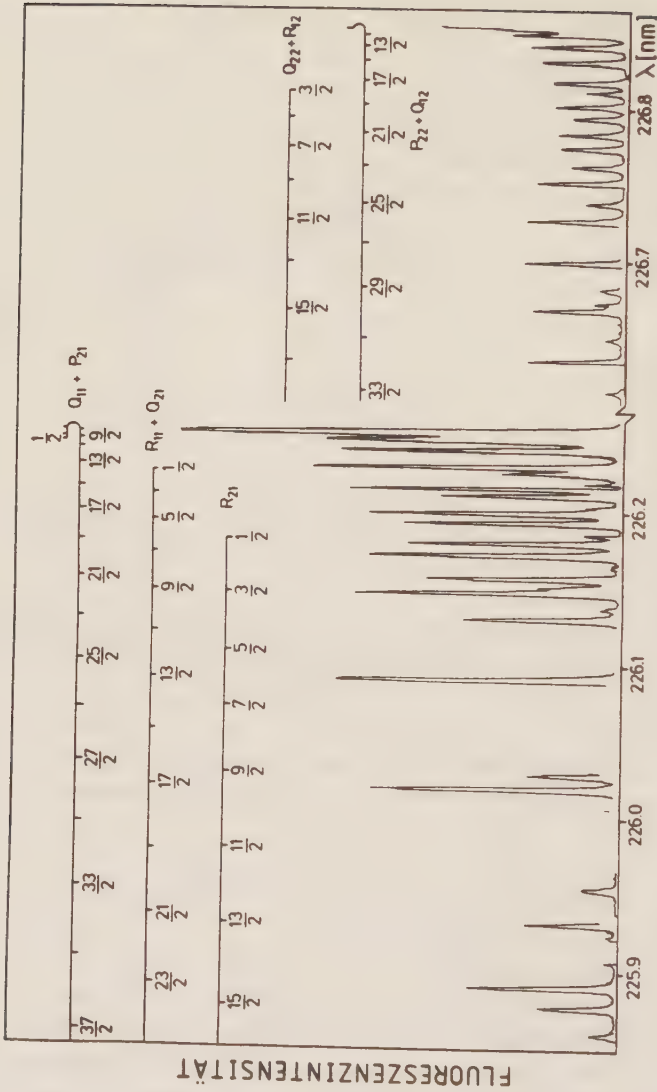


Abb. 48 Ausschnitte aus einem Laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO-Molekülen gestreut an Ge-Ox; $T_s=190$ K
NO-Strahl: $\langle E_{kin} \rangle = 86$ meV, $T_{rot} = 49$ K

geben, die mit einer mittleren kinetischen Energie von 86 meV an einer Ge-Ox-Fläche mit $T_s=190$ K gestreut wurden. Entsprechend Gleichung /28/ können aus einem solchen Spektrum die Besetzungszahlen der einzelnen Rotationsniveaus ermittelt werden. Abb. 49 zeigt für sämtliche Meßwerte dieses Streuexperimentes die logarithmische Auftragung der durch den Entartungsgrad dividierten Besetzungszahlen gegen die interne Energie E_{int} ($E_{int} = E_{rot} + E_{el}$). Die ebenfalls in Abb. 49 eingezeichnete Ausgleichsgerade gibt den Verlauf der experimentellen Daten sehr gut wieder. Nach Gleichung /30/ wird daher die Rotationsverteilung durch eine Boltzmannverteilung mit einer Rotationstemperatur von $T_{rot} = 204$ K beschrieben. In Abb. 50 ist zum Vergleich eine entsprechende

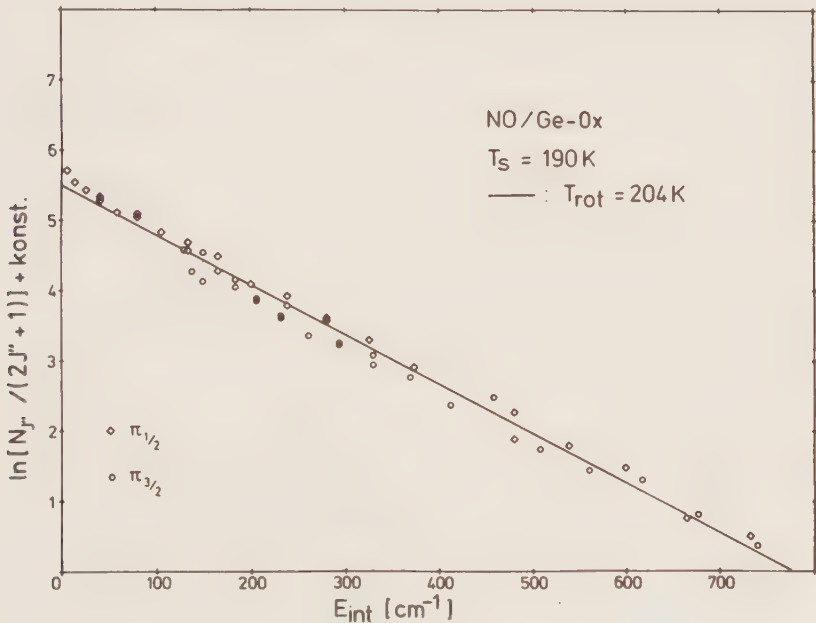


Abb. 49 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Ge-Ox; $T_s=190$ K
 NO-Strahl: $\langle E_{kin} \rangle = 86$ meV, $T_{rot} = 49$ K

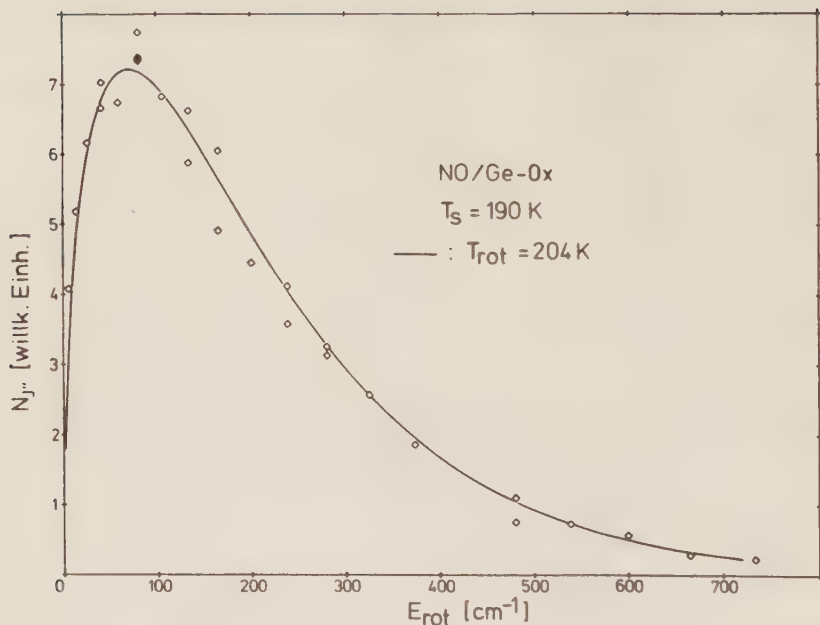


Abb. 50 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Ge-Ox; $T_s = 190 \text{ K}$
 NO-Strahl: $\langle E_{kin} \rangle = 86 \text{ meV}$, $T_{rot} = 49 \text{ K}$

lineare Auftragung, hier allerdings nur für den $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand, gezeigt.

In Abb. 49 liegen die Meßpunkte beider elektronischer Zustände des NO in der Nähe der gleichen Regressionsgeraden. Daher stimmt die elektronische Temperatur T_{el} , mit der das Besetzungsverhältnis der beiden elektronischen Grundzustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ beschrieben werden kann, mit der Rotations-temperatur T_{rot} überein. Diese Übereinstimmung wurde bei allen an Germanium beziehungsweise an Ge-Ox durchgeführten Streuexperimenten gefunden.

Abb. 51 zeigt die logarithmische Auftragung einer NO-Streuung an einer reinen Germaniumoberfläche mit $T_s=800$ K. Die sich daraus ergebende Rotationstemperatur $T_{rot} = 389$ K liegt deutlich unterhalb der Oberflächentemperatur.

Bei Messungen mit einer mittleren kinetischen Energie von 86 meV lassen sich die experimentell ermittelten Besetzungszahlen bei allen Oberflächentemperaturen stets durch eine einfache Boltzmann-Verteilung beschreiben. In Abb. 52 sind die Ergebnisse aller so durchgeführten Messungen zusammengefaßt. Ein Teil dieser Daten ist von Mödl mit den zugehörigen LIF-Spektren in seiner Diplomarbeit dargestellt worden (78). Der horizontale Fehlerbalken soll den möglichen Bereich der

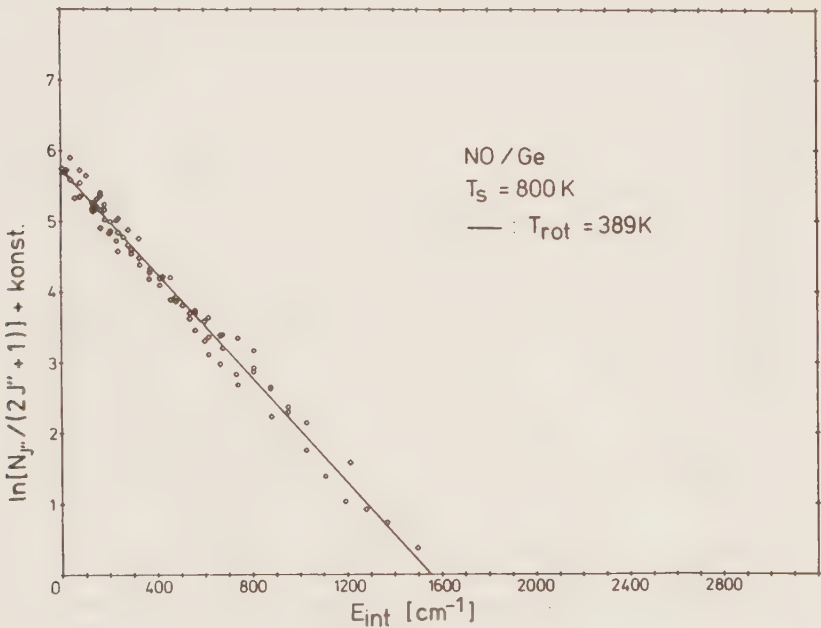


Abb. 51 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Germanium; $T_s=800$ K
NO-Strahl: $\langle E_{kin} \rangle = 86$ meV, $T_{rot} = 49$ K

Oberflächentemperatur wiedergeben, da bei früheren Messungen kein optimaler Kontakt des Thermoelements mit dem Germaniumkristall gewährleistet war.

Die durchgezogene Linie gibt den Zusammenhang $T_{\text{rot}} = T_s$ wieder und entspricht damit einer vollständigen Akkommodation der Rotationsenergie des NO an den Festkörper. Man erkennt, daß die Rotationstemperatur im Bereich tiefer Oberflächentemperaturen ($T_s < 250$ K) im Rahmen des Meßfehlers mit dieser übereinstimmt, bei höheren Temperaturen aber immer mehr davon zu niedrigeren Werten hin abweicht. Die Rotationstemperatur erreicht schließlich einen von der Oberflächentemperatur unabhängigen Grenzwert von etwa 390 ± 20 K.

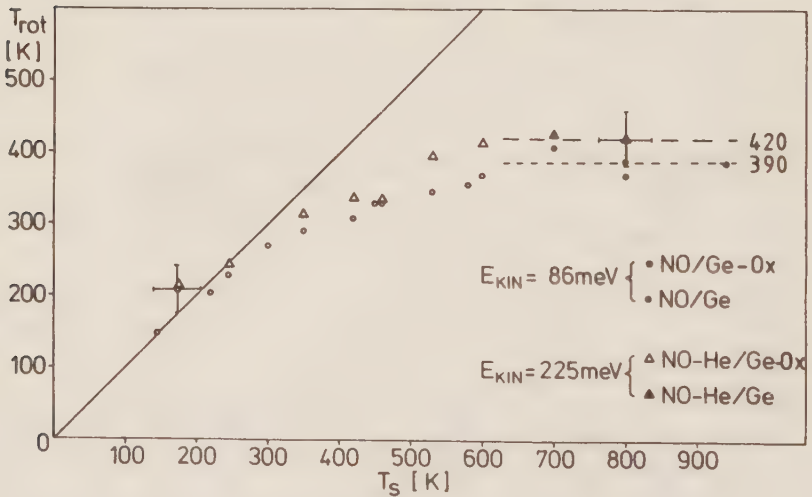


Abb. 52 Rotationstemperatur gestreuter NO-Moleküle in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur für zwei unterschiedliche Strahlenergien

Aus den in Kapitel 6.1. angeführten Gründen wurden die Messungen mit $T_s < 600$ K an einer Ge-Ox-Fläche durchgeführt. Bei der Beobachtung der Fluoreszenzintensität mehrerer ausgewählter Linien über einen längeren Zeitraum hin, währenddessen sich langsam bei $T_s < 600$ K eine Oxidschicht aufbaute, konnte ein Einfluß dieser Oxidschicht auf die Rotationsverteilung nicht festgestellt werden.

Um den Einfluß der kinetischen Energie der auftreffenden NO-Moleküle auf die Rotationszustandsverteilung der gestreuten Teilchen zu untersuchen, wurde diese durch Mischen des NO-Strahles mit He zunächst auf 225 meV erhöht. Die Boltzmann-Auftragung einer solchen Messung bei $T_s = 800$ K ist in Abb. 53 wiedergegeben. Es gelingt auch bei diesen Messungen die er-

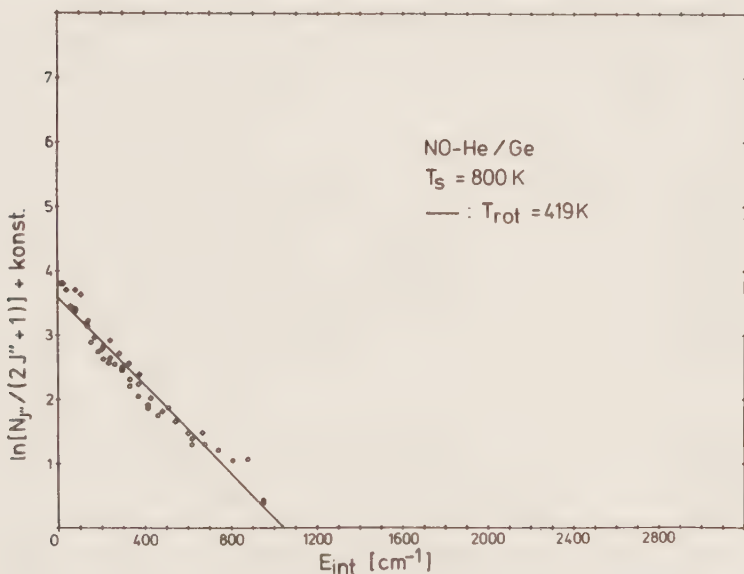


Abb. 53 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Germanium; $T_s = 800$ K
NO-Strahl: $\langle E_{kin} \rangle = 225$ meV, $T_{rot} = 38$ K, (NO:He=1:4)

haltenen Verteilungen durch eine Boltzmann-Statistik zu beschreiben. Die entsprechenden Werte für T_{rot} sind ebenfalls in Abb. 52 eingetragen.

Im Vergleich zu den niederenergetischen Messungen mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 86 \text{ meV}$ ergibt sich für die Rotationstemperatur ein ähnlicher Verlauf mit einer vollständigen Akkommodation bei tiefer Oberflächentemperatur und einem Grenzwert bei $T_s > 700 \text{ K}$. Dieser Grenzwert von etwa $420 \pm 20 \text{ K}$ liegt jedoch ebenso wie sämtliche Messungen mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 225 \text{ meV}$ deutlich über den entsprechenden Werten für $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 86 \text{ meV}$ bei gleicher Oberflächentemperatur. In diesen Ergebnissen zeigt sich die Bedeutung eines Netto-Energieübertrages von der Translation in die Rotation.

Geht man zu einer noch höheren Strahlenergie von 820 meV über, so weicht die Besetzungsstatistik der Rotationszustände gestreuter NO- Moleküle von einer einfachen Boltzmannverteilung erheblich ab. Abb. 54 und 55 zeigen eine logarithmische und lineare Auftragung einer entsprechenden Messung bei einer Oberflächentemperatur von 823 K . Man erkennt insbesondere in Abb. 54, daß sich nur noch der niederenergetische Teil der Verteilung mit einer Boltzmann-Statistik und entsprechend mit einer Rotationstemperatur beschreiben läßt. Aus der gestrichelt eingezeichneten Ausgleichsgeraden für $E_{\text{int}} < 810 \text{ cm}^{-1}$ erhält man $T_{\text{rot}} = 427 \text{ K}$.

Bei hohen Rotationsquantenzahlen J tritt in dieser Messung ein sogenannter Rotationsregenbogen auf, wie er vorher bei der Streuung an Oberflächen nur für das System NO/Ag(111) in der Literatur beschrieben wurde (59,65,209). Beschreibt man die gemessene Rotationsverteilung in Abb. 54 als zusammengesetzt aus Boltzmann-Verteilungen, so kann eine mittlere Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ berechnet werden. $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B$ ergibt sich zu 580 K und liegt damit noch unter dem Wert einer vollständigen Akkommodation an den Festkörper.

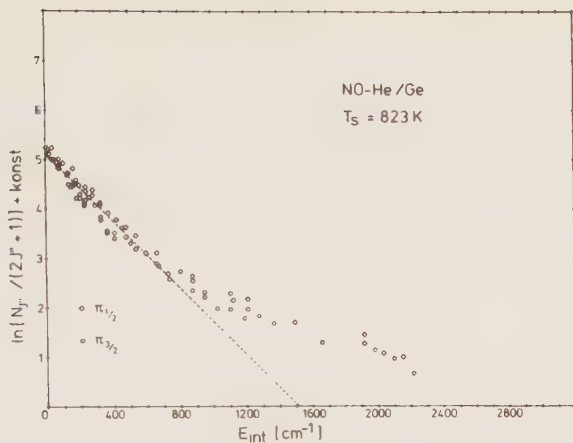


Abb. 54 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Germanium; T_s=823 K, NO-Strahl: $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 820$ meV, T_{rot}=123 K, (NO:He=1:9) T_{rot}=427 K, Regressionsgerade mit $E_{\text{int}} < 810 \text{ cm}^{-1}$

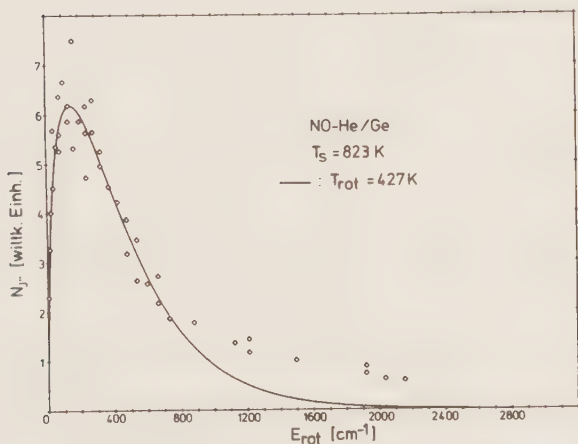


Abb. 55 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Germanium; T_s=823 K NO-Strahl: $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 820$ meV, T_{rot}=123 K, (NO:He=1:9)

In Abb. 56 ist das Resultat einer Messung bei $T_s=190$ K ebenfalls mit einer mittleren kinetischen Strahlenergie von 820 meV aufgetragen. Aus der Auswertung erhält man $T_{\text{rot}} = 308$ K ($E_{\text{int}} < 810 \text{ cm}^{-1}$) und $\langle E_{\text{rot}} \rangle / k_B = 370$ K und damit Werte, die über denen des Festkörpers liegen. Die Besetzung niedriger Rotationszustände bei der Streuung hochenergetischer NO-Strahlen zeigt also einen Einfluß der Oberflächentemperatur. Dagegen ist im Bereich des Rotationsregenbogens bei Zuständen mit $E_{\text{int}} > 810 \text{ cm}^{-1}$ ein solcher Einfluß nicht feststellbar.

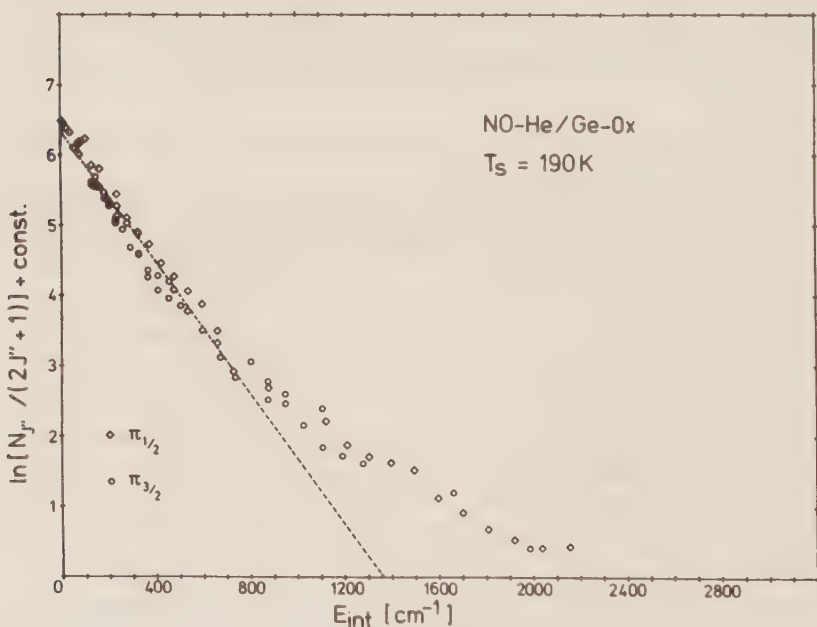


Abb. 56 Rotationsverteilung von NO-Molekülen gestreut an Ge-Ox; $T_s=190$ K
 NO-Strahl: $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 820$ meV, $T_{\text{rot}}=123$ K, (NO:He=1:9)
 ---: $T_{\text{rot}}=308$ K, Regressiongerade mit $E_{\text{int}} < 810 \text{ cm}^{-1}$

6.3. Diskussion

Die hier an dem System NO/Ge erhaltenen experimentellen Ergebnisse gleichen in vieler Hinsicht denen des schon ausführlich untersuchten Systems NO/Ag(111) (59,65,209). Ebenso wie für NO an Germanium mit einer Adsorptionswärme $E_{\text{ads}} \ll 25 \text{ kJ/mol}$ liegt auch bei NO/Ag(111) nur eine schwache attraktive Wechselwirkung mit $E_{\text{ads}} \approx 20 \text{ kJ/mol}$ (210) vor.

Wie bei der Streuung von NO an Ag(111) können bei der Wechselwirkung von NO mit einer reinen sowie einer oxid-bedeckten Germanium-Fläche zwei Streukanäle unterschieden werden. Bei niedriger kinetischer Energie des NO ($\langle E_{\text{kin}} \rangle \ll 100 \text{ meV}$) kann die Streuung vollständig mit dem Kanal der Haftung und Akkommodation der Teilchen an die Energie des Festkörpers vor der Desorption beschrieben werden. Bei höherer kinetischer Energie ($\langle E_{\text{kin}} \rangle > 200 \text{ meV}$) gewinnt daneben der Kanal der direkt-inelastischen Streuung zunehmend an Bedeutung. Das Auftreten dieser zwei Streuprozesse nebeneinander konnte besonders deutlich an dem System Xe/Pt(111) (211) nachgewiesen werden. Hurst et al. gelang dabei mit Hilfe von Flugzeitspektren die Unterscheidung der direkt-inelastisch gestreuten Teilchen mit einer starken Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie von der des einfallenden Molekularstrahls von den zunächst adsorbierten Atomen mit einer der Oberflächentemperatur entsprechenden Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energie. Indirekt konnte bei dem hier untersuchten System auf diese Akkommodation an die Energie des Festkörpers aus der Abhängigkeit des Massenspektrometersignals von der Oberflächentemperatur für NO mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 86 \text{ meV}$ geschlossen werden.

Die Zunahme des direkt-inelastischen Streukanals mit zunehmender kinetischer Energie des auftreffenden Moleküls, wie sie sich bei dem System NO/Ge in der Winkelverteilung (Abb. 46) in einer zunehmend spekulär gerichteten Streuung zeigt,

ist ebenso bei der Streuung von NO an einer reinen beziehungsweise mit Graphit bedeckten Pt(111)-Fläche beobachtet worden (212,66). Dieser experimentelle Befund kann damit erklärt werden, daß die Wahrscheinlichkeit des für ein Haften erforderlichen Energieübertrags mit wachsender kinetischer Energie der Strahlteilchen abnimmt. Klassische Trajektorien-Rechnungen geben ebenfalls dieses Verhalten wieder (213).

Entsprechend dieser Einteilung der Streuung in einen Kanal der Haftung mit anschließender Desorption und den Kanal der direkt-inelastischen Streuung können auch die Resultate zur Rotationszustandsverteilung des gestreuten NO betrachtet werden. Insbesondere die Abhängigkeit der resultierenden Rotationsverteilungen von der kinetischen Energie des auftreffenden NO-Moleküls kann für eine Klassifizierung der Wechselwirkung herangezogen werden. In diesem Zusammenhang könne vier Effekte unterschieden werden, die im Folgenden diskutiert werden:

Eine im Vergleich zur Oberflächentemperatur tiefere Rotationstemperatur der desorbierten Teilchen, im weiteren als "Rotationsabkühlung" bezeichnet.

Eine Abhängigkeit der Rotationstemperatur gestreuter Moleküle von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen.

Eine im Vergleich zur Boltzmann-Statistik Überbesetzung höherer Rotationsniveaus, im weiteren als "Rotationsregenbogen" bezeichnet.

Eine im Vergleich zur Energie des Festkörpers erhöhte Rotationsenergie der gestreuten Moleküle.

Während die Besetzung der Rotationszustände in den ersten beiden Fällen mit einer Boltzmann-Statistik gut beschrieben werden kann, ist dieses im Fall des "Rotationsregenbogens", wenn überhaupt, nur noch in Teilbereichen der Verteilung möglich.

Der Effekt der "Rotationsabkühlung", wie er im vorliegenden System NO/Ge bei einer niedrigen kinetischen Energie des Molekularstrahls (86 meV) auftritt ($T_g > 250$ K, $T_{\text{rot,lim}} = 390 \pm 20$ K) ist in dieser Weise schon öfter nach der Desorption von Molekülen beobachtet worden: NO/Pt(111) (66,68,202, 214); NO/Ru(001) (62); NO/Ag(111) (215); CO/Pt (216); HF/NH₄F (208). Ein erstes Modell zur Beschreibung dieses experimentellen Befundes wurde von Gadzuk et al. (217) entwickelt.

Die Autoren gehen dabei von der auch experimentell, beispielsweise für CO/Pd(111) (218), nachgewiesenen Situation aus, wonach ein zweiatomiges Molekül im adsorbierten Zustand an der Oberfläche in einer bestimmten, energetisch bevorzugten Orientierung bezüglich seiner Molekülachse und im Falle eines heteronuklearen Moleküls auch bezüglich seiner Atome vorliegt und daher in seiner Rotation eingeschränkt ist. Die quantenmechanische Betrachtung eines solchen gehinderten Rotors in einem konischen Potential hat zum einen das Auftreten einer Nullpunktsenergie der Rotation zur Folge, deren Betrag mit dem Ausmaß der sterischen Hinderung ansteigt. Zum anderen führt das plötzliche Aufheben dieser Hinderung, was beispielsweise von Gadzuk et al. für den Fall der Desorption von einer Oberfläche angenommen wird, zu einer Umverteilung dieser Nullpunktsenergie in freie Rotationsbewegung des Moleküls in der Gasphase. Dieses Modell des gehinderten Rotors kann jedoch nicht den Einfluß der Oberflächentemperatur auf die Rotationsenergie der desorbierten Moleküle, wie er zumindest bei tiefen Proben Temperaturen experimentell immer beobachtet wird, erklären. Weiterhin muß diese Modellvorstellung wegen der Annahme einer plötzlichen Abschaltung

des orientierenden Potentials als unphysikalisch bezeichnet werden.

Den experimentellen Befunden des Systems NO/Ge mit seiner nur schwach attraktiven Wechselwirkung wesentlich besser entsprechen die Annahmen eines Modells für die Rotationsabkühlung bei der Desorption von Bowman und Gossage (219). Nach diesen Vorstellungen kann das Molekül auf der Oberfläche vor seiner Desorption in einem schwach gebundenen Zustand, entsprechend dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität möglicherweise dem sogenannten "Precursor"-Zustand der Adsorption, frei rotieren. Das Molekül kann dann die Oberfläche verlassen auf Grund einer schwachen Kopplung zwischen dem Freiheitsgrad der Desorption, hier angenommen als Translationsbewegung parallel zur Oberflächennormale, und den Freiheitsgraden der Rotation. Bei der Desorption findet also ein irreversibler Energieübertrag von der Rotation in die Translation statt. Einfache klassische Berechnungen nach diesem Modell führen dann zu einer Boltzmann-artigen Besetzungsstatistik der Rotationszustände mit einer im Vergleich zur Oberflächentemperatur deutlich erniedrigten Rotations-temperatur. Nach diesem einfachen Modell sollte die gemessene Rotationstemperatur im wesentlichen nur durch die Rotationsparameter des desorbierenden Moleküls, nicht aber durch das Ausmaß einer attraktiven Wechselwirkung im chemisorbierten Zustand, bestimmt sein. In Übereinstimmung damit findet man für so unterschiedliche Systeme wie NO/Ge und NO/Pt(111) ähnliche Grenzwerte für die Rotationstemperatur mit $T_{\text{rot,lim}} = 390 \pm 20 \text{ K}$ beziehungsweise $T_{\text{rot,lim}} \approx 440 \pm 20 \text{ K}$.

Den umgekehrten Prozess der Adsorption betrachten Brenig et al. in einem quantenmechanischen Modell des Rotations-Energieübertrages an Oberflächen (220). Die Autoren finden eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Energieübertrages von

der ursprünglichen Rotationsquantenzahl des auftreffenden Moleküls. Danach ergibt sich für eine Rotationsenergie oberhalb eines bestimmten Grenzwertes E_c ein im Durchschnitt positiver Übertrag von der Rotation zur Translation und damit eine verminderte Wahrscheinlichkeit der Haftung. Bei der Simulation der Streuung von NO an Ag(111) durch klassisch berechnete Trajektorien finden Tully und Cardillo (221) eben dieses Verhalten eines deutlichen Absinkens der Haftwahrscheinlichkeit mit steigender Rotationsquantenzahl J. Polanyi und Wolf (213) konnten ebenfalls mit der klassischen Trajektorien-Methode zeigen, daß diese Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von J und ihr Einfluß auf die gemessene Rotationsverteilung von der Größe des attraktiven Potentials sowie von der kinetischen Energie des einfallenden Strahles bestimmt wird. Um aus diesem berechneten Verhalten die experimentell beobachtete Rotationsabkühlung zu erklären, setzen Brenig et al. das Argument der mikroskopischen Reversibilität (222,223) ein. Danach entspricht die Energieverteilung der desorbierenden Moleküle einer Boltzmannverteilung mit der Temperatur der Oberfläche multipliziert mit dem von der Rotationsenergie E des Moleküls abhängigen Haftkoeffizienten $s(E)$:

$$P(E) = \text{const} \cdot s(E) \cdot \exp(-E/k_B T_s) \quad /45/$$

Die experimentell beobachtete lineare Abhängigkeit in der logarithmischen Auftragung $\ln(P(E))$ von E deutet auf eine exponentielle Abhängigkeit des Haftkoeffizienten hin:

$$s(E) \sim \exp(-E/E_0) \quad /46/$$

Für die aus der Ausgleichsgeraden ermittelte effektive Rotationstemperatur ergibt sich damit

$$T_{\text{eff}} = T_s E_0 / (k_B T_s + E_0) \quad /47/$$

Die experimentellen Befunde einer vollständigen Akkommodation der Rotation an die Energie des Festkörpers bei tiefen und einer Rotationsabkühlung mit einem Grenzwert für die Rotationstemperatur bei hohen Oberflächentemperaturen können mit dieser Vorstellung erklärt werden.

Man kann nun den oben erwähnten kritischen Grenzwert E_c in erster Näherung gleich dem Wert für E_0 in Gleichung /47/ setzen. Etwas oberhalb dieses Grenzwertes sollte der Energieübertrag von Rotation zur Translation den Übertrag von Translation an die Phononen des Festkörpers überwiegen. Entsprechend sollte die Haftwahrscheinlichkeit $s(E)$ oberhalb von E_c abnehmen. Brenig et al. finden für E_c/k_B einen Wert von etwa 400 K. In guter Übereinstimmung mit diesem Wert stehen die experimentell beobachteten Grenzwerte für die Rotationstemperatur sowohl im hier untersuchten System NO/Ge mit $T_{\text{rot,lim}} = 390 \pm 20$ K als auch im System NO/Pt(111) mit $T_{\text{rot,lim}} \approx 440 \pm 20$ K.

Eine Erhöhung der Translationsenergie des Molekularstrahles von 86 meV auf 225 meV hat eine leichte Zunahme der für die gestreuten NO-Moleküle bestimmten Rotationstemperatur zur Folge. Eine solche Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen ist in dieser Weise schon bei den Systemen NO/Ag(111) (59,65) und NO/Pt-C (66) beobachtet worden. Ebenso wie in diesen Fällen kann der Effekt auch bei dem hier untersuchten System NO/Ge mit der zunehmenden Bedeutung der direkt-inelastischen Streuung erklärt werden.

Bei einer noch höheren Strahlenergie von 820 meV kommt es im Vergleich zur Boltzmann-Statistik zu einer Überbesetzung höherer Rotationsniveaus. Ein solches Verhalten wurde zum ersten Mal von Barker et al. bei der direkt-inelastischen

Streuung von NO mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle > 0.3$ eV an Ag(111) beobachtet und als Rotationsregenbogen bezeichnet. Der Effekt ist von Streuexperimenten in der Gasphase her wohlbekannt und für diese theoretisch verstanden (224-227).

Für den Fall der Streuung an Oberflächen kann das Auftreten eines Rotationsregenbogens bei höheren Rotationsquantenzahlen in einem einfachen Gedankenexperiment verstanden werden (2): Man betrachtet dazu die mögliche Rotationsanregung eines vor dem Auftreffen auf die Oberfläche nicht-rotierenden zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit von γ , dem Winkel zwischen der Molekülachse und der Oberflächennormalen. Ein mit $\gamma = 0$ oder $\gamma = \pi/2$ auftreffendes Molekül wird dann die Oberfläche nach der Streuung mit einem Drehimpuls $J_f = 0$ verlassen. Für Zwischenwerte von γ wird es dagegen zu einer Rotationsanregung kommen und die sich daraus ergebende Funktion $J_f(\gamma)$ wird für $0 < \gamma < 2\pi$ durch mindestens ein Maximum gehen. Eben diese Maxima führen dann zum Auftreten eines oder mehrerer Rotationsregenbögen. Ihre genaue Position, Form und Anzahl hängen von der einfallenden kinetischen Energie der Teilchen, ihrer ursprünglichen Rotationsverteilung, vom Wechselwirkungspotential sowie von der thermischen Bewegung der Oberfläche ab. Innerhalb der letzten Jahre ist eine Vielzahl sowohl klassischer als auch quantenmechanischer Modellrechnungen zu dieser Problemstellung veröffentlicht worden (209,213,220,228-237). Im Rahmen dieser Untersuchung soll jedoch nur auf einige Aspekte dieser Arbeiten eingegangen werden.

Ein interessanter Quanteneffekt, der von mehreren Autoren theoretisch vorhergesagt wurde, bisher jedoch experimentell noch nicht bestätigt werden konnte, ist das Auftreten sogenannter Quantenoszillationen, einer großen Anzahl von "Extra-Regenbögen" (209,220,228,230) im Fall eines vor der Streuung nicht-rotierenden Moleküls. Wegen der durch die Präparation des hochenergetischen Molekularstrahls bedingten hohen Rota-

tionstemperatur der auftreffenden NO-Moleküle konnte ein solcher Effekt auch in der vorliegenden Untersuchung nicht beobachtet werden. Daneben kann auch die thermische Bewegung der Oberfläche zu einem "Ausschmieren" der resultierenden Rotationsverteilung führen. Während "Hard-Cube"-Berechnungen (234) einen erheblichen Einfluß der Oberflächentemperatur erwarten lassen, sollte nach neuen quantenmechanischen Rechnungen (220) die Anregung der Phononen im Vergleich zu der ursprünglichen Besetzung der Rotationsniveaus von nur geringer Bedeutung sein.

In den gemessenen Rotationsverteilungen erkennt man neben dem Rotationsregenbogen im Bereich hoher Rotationsquantenzahlen bei niedrigen J eine statistische Besetzung der Rotationszustände mit einer definierbaren Rotationstemperatur. Dieser niederenergetische Teil der Rotationsverteilung konnte von Voges und Schinke (231) in einer quantenmechanischen Betrachtung durch die Einführung eines stark anisotropen Potentials, wonach sich die Wechselwirkung von N und O mit der Festkörperoberfläche deutlich unterscheiden, mit dem Auftreten eines zweiten Rotationsregenbogens erklärt werden. Brenig et al. (220) finden in ihren Berechnungen, daß die Variation der Oberflächentemperatur auf die resultierende Rotationsverteilung nur einen schwachen Einfluß haben sollte. Bei den am System NO/Ge durchgeführten Messungen steigt im Bereich niedriger Rotationsenergien von $E_{\text{int}} < 810 \text{ cm}^{-1}$ die Rotationstemperatur von $T_{\text{rot}} = 308 \text{ K}$ bei $T_{\text{s}} = 90 \text{ K}$ auf $T_{\text{rot}} = 427 \text{ K}$ bei $T_{\text{s}} = 823 \text{ K}$. Ein entsprechender Anstieg mit der Oberflächentemperatur wurde von Auerbach und Mitarbeitern auch am System NO/Ag(111) beobachtet (209,238).

Nach den Berechnungen von Schinke und Gerber (232) beziehungsweise von Brenig et al. (220) sollte es mit steigender Oberflächentemperatur zu einer kleinen Verschiebung des zweiten Rotationsregenbogens zu höheren beziehungsweise niedrigeren Rotationsenergien kommen. Wegen der verringerten

Signalintensität bei hohen Quantenzuständen konnte ein entsprechender Effekt im Experiment (Abb. 54 und 56) nicht mit ausreichender Genauigkeit verifiziert werden.

Der experimentelle Befund einer im Vergleich zur Energie des Festkörpers erhöhten Rotationsenergie der gestreuten Moleküle kann, wie schon die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Strahlenergie und das Auftreten eines Rotationsregenbogens, mit einer direkt-inelastischen Streuung und einem Energieübertrag von der Translation zur Rotation erklärt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden von Barker et al. (209) und Kubiak et al. (65) am System NO/Ag(111) gefunden.

Die Teilnahme einer elektronischen Anregung bei der Wechselwirkung von Molekülen mit einer Festkörperoberfläche wurde bisher nur im Falle des NO untersucht. (61,65,66,206). Die Autoren finden in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl und dem untersuchten System im Vergleich zur Rotationstemperatur niedrigere, gleiche und höhere elektronische Temperaturen. In der vorliegenden Untersuchung konnte eine systematische Abweichung dieser beiden Temperaturen voneinander nicht festgestellt werden.

7. Die Wechselwirkung von NO_2 mit einer Germaniumoberfläche

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Wechselwirkung von NO_2 mit einer Germaniumoberfläche untersucht. Stickstoffdioxid zerfällt an dieser Fläche in Stickstoffmonoxid und adsorbierten Sauerstoff, welcher von der Oberfläche bei ausreichend hoher Temperatur als Germaniummonoxid desorbiert.

In Kapitel 6.1 und 6.2 wird zunächst die Kinetik der Adsorption beziehungsweise der Dissoziation dargestellt. In Kapitel 6.3. sind dann die Resultate zur Energieverteilung des bei der Reaktion gebildeten NO aufgeführt. Die Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.4..

Zunächst soll jedoch kurz auf die Oxidbildung und auf die Desorption von GeO eingegangen werden, beides Prozesse, die schon ausführlich untersucht worden sind (48,90,91,239,240).

Bei Oberflächentemperaturen unterhalb von 600 K sinkt die Reaktionsrate des NO_2 -Zerfalls nach Ausbildung einer Sättigungsbedeckung an Sauerstoff auf nahezu null ab. Danach kommt es nur noch zu einem sehr langsamen Oxidwachstum in dem Germaniumkristall (240).

Der gebundene Sauerstoff verläßt die Oberfläche ausschließlich in Form von GeO -Molekülen (89). Die Desorptionskinetik des so gebildeten GeO ist schon früher durch Molekularstrahluntersuchungen an dem System O_3/Ge untersucht worden. Dabei wurde die Desorptionskonstante zu $10^{16} \cdot \exp(230(\text{kJ/mol})/k_B T)$ bestimmt. Aus der Facettierung der einkristallinen Oberfläche nach einer solchen GeO -Desorption wurde auf einen raschen Diffusionsschritt vor der Desorption geschlossen.

Die für die Reaktion des NO_2 mit Germanium wichtigen Energiewerte sind im Folgenden wiedergegeben:



Die bei der Reaktion von atomarem Sauerstoff und reinem Germanium freigesetzte Energie wurde aus der molaren Adsorptionsenergie von molekularem Sauerstoff an Germanium von 525 kJ/mol (239) und der Dissoziationsenergie eines Sauerstoffmoleküls von 498 kJ/mol (112) berechnet.

7.1 Kinetik der Adsorption

Trifft ein NO_2 -Strahl von der Intensität I_0 auf eine Germaniumoberfläche, so wird ein Teil des NO_2 entsprechend der Adsorptionsrate

$$\frac{d\theta}{dt} = sI_0 \quad /9/$$

auf der Fläche adsorbiert. Die Haftwahrscheinlichkeit s ist dabei abhängig vom Bedeckungsgrad und sinkt bei Erreichen einer Sättigungsbedeckung θ_{sat} auf $s < 0.01$. Bei genügend hoher Temperatur der Fläche kann GeO sofort nach seiner Bildung bei der Reaktion desorbieren. In Abb. 57 ist die stationäre Bildungsrate von GeO gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen. Die mit dem Massenspektrometer gemessene Intensität der Masse 90 (GeO) wurde für diese Darstellung wegen der Dichte-Abhängigkeit des Signals mit $T_s^{1/2}$ multi-

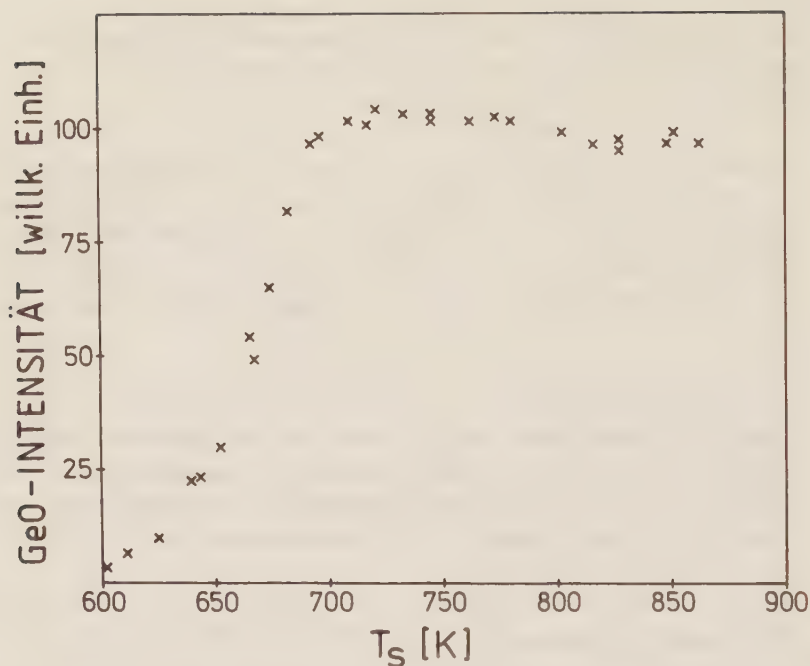


Abb. 57 Stationäre GeO-Bildungsrate in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur

pliziert. Da die Desorption des gebildeten Germaniumoxids erst oberhalb von 600 K einsetzt, kann bei $T_s < 600$ K die Transientenmethode (Kap. 3.3) eingesetzt werden, um die Absolutgröße des Haftkoeffizienten sowie seine Abhängigkeit von Bedeckung, Oberflächentemperatur und kinetischer Energie des auftreffenden NO_2 zu bestimmen.

Durch thermische Desorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß einmal adsorbiertes NO_2 die Oberfläche ausschließlich in Form von NO beziehungsweise GeO wieder verläßt, nicht jedoch als desorbierendes NO_2 . Mit der vom Bedeckungsgrad unabhängigen Kosinus-Winkelverteilung des rückgestreuten NO_2 ist eine weitere wichtige Voraussetzung für

die korrekte Anwendbarkeit der Transientenmethode erfüllt. Ein eventuell vorhandener, wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnis von 1-3 nicht eindeutig erkennbarer, spekularer Anteil bei der Streuung an einer adsorbat-freien Oberfläche würde nur zu einem etwa 4%-igen Fehler für den Haftkoeffizienten führen.

In Abb. 58 ist ein solcher NO_2 -Transient, gemessen bei $T_s = 200$ K, als gestrichelte Linie eingezeichnet. Der ermittelte Wert für die Anfangshaftwahrscheinlichkeit s_0 beträgt 0.87 ± 0.04 .

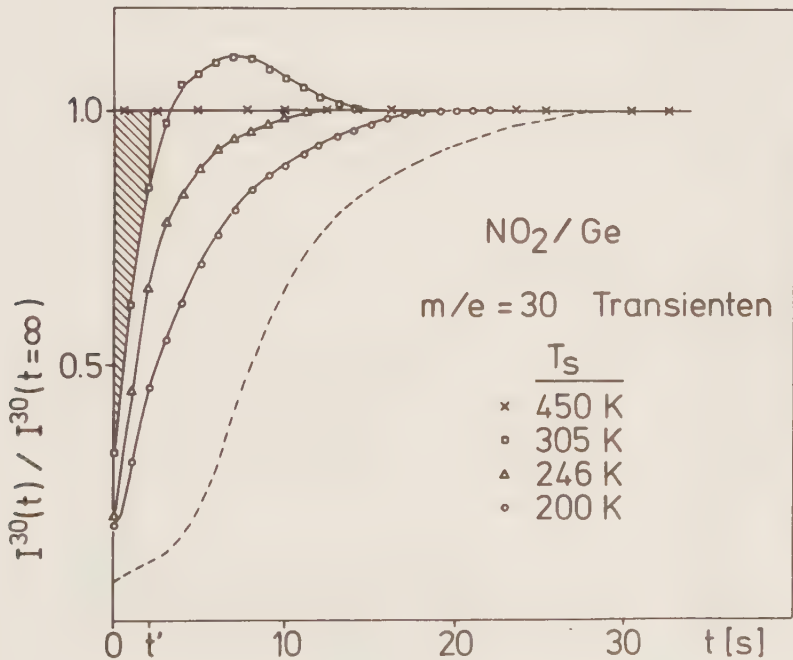


Abb. 58 Transienten der Masse 30 (×, □, Δ, ○) und 46 (---) gemessen nach der Streuung von NO_2 an Germanium

Aus dem Verlauf der Transienten kann die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung θ_{Ges} bestimmt werden. Diese Gesamtbedeckung setzt sich dabei aus den Teilbedeckungen an NO_2 - θ_{NO_2} - und GeO - θ_{GeO} - zusammen. Dissoziativ gebildetes NO wird sich wegen seiner hohen Desorptionsrate bei Temperaturen oberhalb von 200 K (Kap. 6.) auf der Oberfläche nicht ansammeln können.

In Abb. 59 ist der Haftkoeffizient gegen die relative Bedeckung $\theta/\theta_{\text{sat}}$ aufgetragen. In dem untersuchten Temperatur-

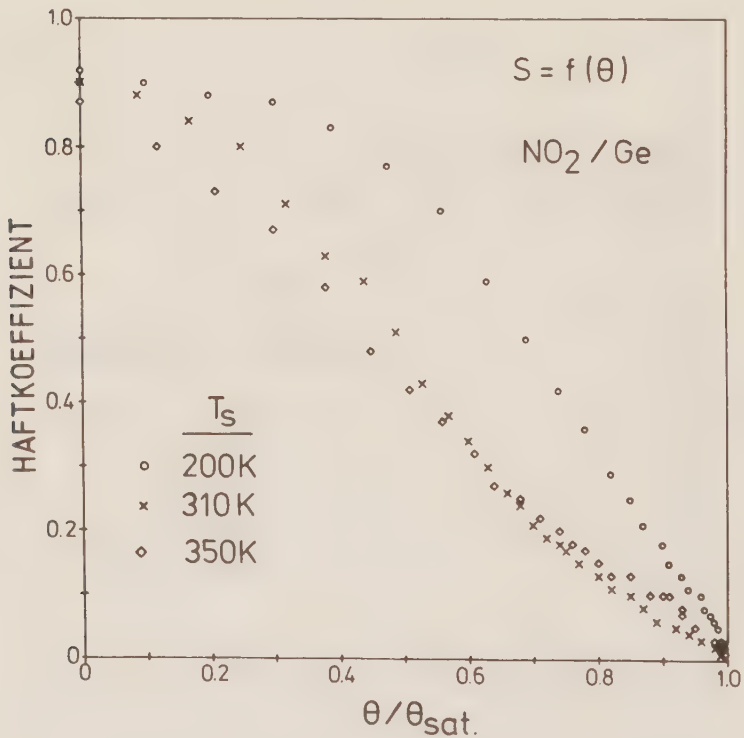


Abb. 59 Haftkoeffizient für NO_2 an Germanium als Funktion der relativen Bedeckung

bereich ändert sich die Zusammensetzung der Gesamtbedeckung: Während bei $T_s = 200$ K ein gewisser Anteil an chemisorbiertem NO_2 zu θ_{Ges} beiträgt, sinkt dieser Anteil bei höheren Oberflächentemperaturen wegen der rascheren Dissoziation des NO_2 in NO und GeO zugunsten von θ_{GeO} ab (siehe Kap. 7.3.).

Der Verlauf der Abhängigkeit $s=f(\theta)$ in Abb. 59 bei tiefen Oberflächentemperaturen $T_s < 350$ K ist qualitativ ähnlich dem System $\text{NO}_2/\text{Pt}(111)$ (241) und kann wie dort mit der Existenz eines äußeren "Precursor"-Zustands nach Kisliuk (54, 55) wie folgt erklärt werden: Ein NO_2 -Molekül, welches auf einen bereits besetzten Platz trifft, wird mit einer hohen Wahrscheinlichkeit physisorbiert. Anschließend wird es durch Oberflächendiffusion zu einem freien Platz gelangen und dort chemisorbiert werden, bevor es wieder aus dem "Precursor"-Zustand in die Gasphase desorbieren könnte. Da sich die Zusammensetzung der Bedeckung im Verlauf eines Transienten ändert (siehe unten), erschien eine quantitative Auswertung der Daten nicht sinnvoll.

Die lineare Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der relativen Bedeckung bei $T_s > 350$ K entspricht dagegen einem direkten Adsorptionsprozeß. Anhand der vorhandenen Daten ist es nicht möglich zu entscheiden, ob für dieses Verhalten eine Verkürzung der Verweilzeit im äußeren "Precursor"-Zustand mit steigender Temperatur verantwortlich ist oder ob über einer Ge-Ox-Fläche ein solcher "Precursor" nicht existiert.

Die Unabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten von der Oberflächentemperatur in dem Intervall $350 \text{ K} < T_s < 800 \text{ K}$ deutet ebenfalls auf eine direkte dissoziative Adsorption des NO_2 aus der Gasphase (163) hin. Die Bestimmung des Anfangshaftkoeffizienten ist jedoch bedingt durch die Transientenmethode, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 600 K , mit einem Meßfehler von etwa $\pm 10\%$ behaftet. Der Be-

griff der "direkten Adsorption" bedeutet in diesem Zusammenhang das Nichtvorhandensein eines sogenannten inneren "Precursors". Mit diesem Begriff wird hier ein auf der Germaniumoberfläche adsorbiertes NO_2 bezeichnet. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist ein solcher innerer "Precursor" zumindest bei niedrigen Oberflächentemperaturen $T_s < 450 \text{ K}$ nachweisbar.

Durch Änderung der Düsentemperatur und des Einfallswinkels sowie durch "Seeden" der NO_2 -Düsenstrahlen konnte die kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche im Bereich $10 \text{ meV} < \langle E_1 \rangle < 475 \text{ meV}$ variiert werden. Aus Abb. 60 ist die Unabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten s_0 von $\langle E_1 \rangle$ ersichtlich. Die Adsorption von NO_2 an Germanium ist demnach bei einer Oberflächentemperatur von 340 K nicht aktiviert.

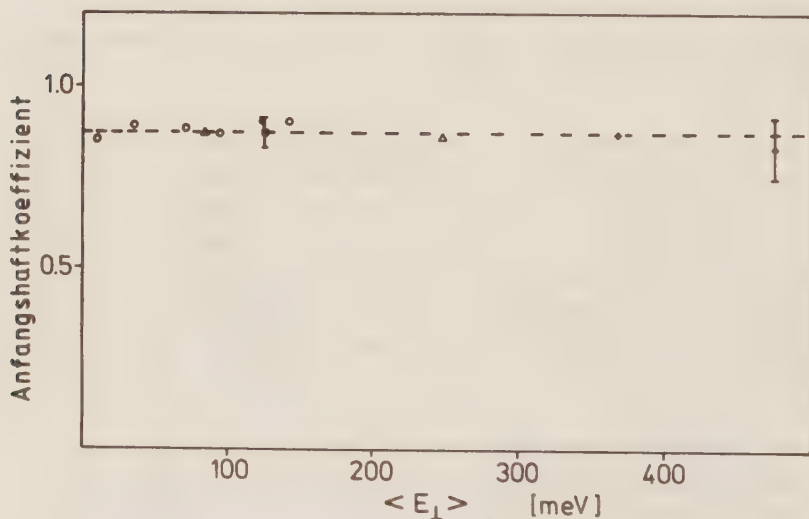


Abb. 60 Abhängigkeit des Haftkoeffizienten für NO_2 an Germanium von der mittleren kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche; $T_s = 340 \text{ K}$

Wie in Kap. 2.2.3.3. ausgeführt wurde, kommt es bei der Düsenexpansion von NO_2 zur Bildung des Dimeren N_2O_4 . Der Anteil von N_2O_4 im NO_2 -Molekularstrahl sinkt mit steigender Düsens-temperatur T_D ab und erst oberhalb von 400 K kann ein reiner NO_2 -Strahl erhalten werden.

In Abb. 61 ist neben dem mit dem Quadrupolmassenspektrometer im direkten Strahl gemessenen Intensität I_{92} bei der Masse $m/e=92$ (N_2O_4) und dem Intensitätsverhältnis I_{46}/I_{30} auch der Anfangshafteffizient für NO_2 in Abhängigkeit von T_D aufgetragen.

Die Bindung im N_2O_4 -Molekül in seiner stabilsten Form besteht zwischen den beiden Stickstoffatomen mittels des ungepaarten Elektrons von NO_2 (34). Die Abnahme von s_0 mit steigendem Anteil von N_2O_4 im Strahl kann demnach damit erklärt werden, daß für den ersten Schritt zur Adsorption von NO_2 an Germanium die Ausbildung einer N-Ge-Bindung von entscheidender Bedeutung ist.

7.2. Kinetik der Dissoziation

Der Zerfall des NO_2 an einer mit Sauerstoff gesättigten Ge-Ox-Fläche ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich vernachlässigbar klein. So konnte mit dem Quadrupolmassenspektrometer keine Sauerstoffentwicklung beobachtet werden, da die kinetischen Energien der NO_2 -Strahlen für eine Dissoziation, wie sie zum Beispiel für Jod-Moleküle an einer Saphir-Fläche (242) gefunden wurde, nicht ausreicht.

Die Kinetik der Dissoziation von NO_2 an Germanium konnte ebenfalls mit der Transientenmethode untersucht werden. In Abb. 58 sind einige im Temperaturbereich $200 \text{ K} < T_s < 450 \text{ K}$ gemessene Transienten wiedergegeben. Mit dem Quadrupolmassen-

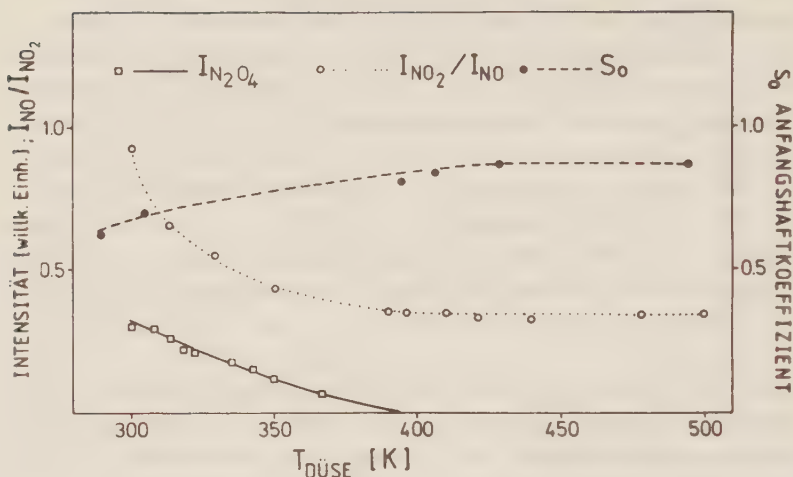


Abb. 61 Abhängigkeit der mit dem QMS gemessenen Intensität bei Masse 92 (N_2O_4), des Intensitätsverhältnisses I_{46}/I_{30} ($\text{I}_{\text{NO}_2}/\text{I}_{\text{NO}}$) sowie des Anfangshaftkoeffizienten für NO_2 an Germanium von der Düsentemperatur

spektrometer wurde jedoch nicht die Intensität des rückgestreuten NO_2 registriert, sondern die Intensität bei der Masse $m/e=30=\text{NO} - \text{I}^{30}(t)$. Wegen der Fragmentierung von NO_2 im Massenspektrometer setzt sich das gemessene Signal aus zwei Anteilen zusammen:

$$I^{30}(t) = a' I^{\text{NO}}(t) + b' I^{\text{NO}_2^*}(t) \quad /48/$$

Zum einen aus NO , welches durch eben diese Fragmentierung von gestreutem NO_2 in der Ionenquelle entsteht $- \text{I}^{\text{NO}_2^*}(t)$ - und zum anderen aus NO , welches durch eine Dissoziation des NO_2 an der Oberfläche gebildet wurde $- \text{I}^{\text{NO}}(t)$ - und wegen seiner hohen Desorptionsrate in diesem Temperaturbereich (Kap. 6.) sofort wieder desorbiert.

In dem Fall, daß NO_2 an der Oberfläche sofort, daß heißt nach nicht mehr auflösbarer Verzögerung ($\tau < 2 \cdot 10^{-1}$ s, $T_s > 450$ K), zerfällt, baut sich im Laufe des Experiments eine Germaniumoxid-Bedeckung auf, während gebildetes NO die Oberfläche sogleich wieder verläßt und im QMS bei $m/e=30$ nachgewiesen werden kann. Diese NO-Intensität ist proportional zum Haftkoeffizienten von NO_2 :

$$I^{\text{NO}} = a \cdot s \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} \quad /49/$$

und damit zur Adsorptionsrate von NO_2 . Entsprechend ist die durch Fragmentierung zum $m/e=30$ -Signal beitragende rückgestreute NO_2 -Intensität dem nichthaftenden Anteil proportional:

$$I^{\text{NO}_2^*} = b \cdot (1-s) \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} \quad /50/$$

Für die Gesamtintensität der Masse $m/e=30$ im QMS gilt dann im Verlauf des Transienten:

$$I^{30}(t) = a \cdot s(t) \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} + b \cdot (1-s(t)) \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} \quad /51/$$

In Abb. 58 entspricht der Transient bei $T_s = 450$ K, eine Linie parallel zur Zeitachse, dieser oben diskutierten Situation. Da die gemessenen Intensitäten zur Zeit $t=0$

$$I^{30}(t=0) = a \cdot s_0 \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} + b \cdot (1-s_0) \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} \quad /52/$$

und $t = \infty$

$$I^{30}(t=\infty) = b \cdot I_{\text{O}}^{\text{NO}_2} \quad /53/$$

gleich sind, sind die Proportionalitätsfaktoren a und b identisch. Das konnte durch eine entsprechende Einstellung der Ionenquellenpotentiale des QMS erreicht werden.

Bei ausreichend tiefer Temperatur, bei der keine NO_2 -Dissoziation stattfindet, wäre die $m/e=30$ -Intensität gegeben durch

$$I^{30}(t) = b \cdot (1-s(t)) \cdot I_0^{\text{NO}_2} \quad /54/$$

Wegen der ungenügenden Probenkühlung war eine solche Messung nicht möglich. Der Verlauf eines NO_2 -Transienten entspricht jedoch genau diesem Fall. In Abb. 58 ist daher ein solcher Transient, registriert bei $T_s=200$ K, als gestrichelte Linie ebenfalls wiedergegeben.

Die Differenz zwischen dieser unterbrochenen Linie und einem $m/e=30$ -Transienten bei $T_s=200$ K ist proportional zur NO -Bildungsrate zu entsprechender Zeit beziehungsweise Bedeckung. Die Gesamtbedeckung $\theta_{\text{ges.}}$ setzt sich dabei zusammen aus θ_{GeO} und θ_{NO_2} . Die in Abb. 58 schraffiert wiedergegebene Fläche zwischen $I^{30}(t)$ bei 450 K und einem Transienten tieferer Temperatur entspricht der NO_2 -Bedeckung θ_{NO_2} zu dem Zeitpunkt t' .

Bei Temperaturen unterhalb von 450 K ist nun im Bereich kleiner Bedeckungen die so bestimmte NO -Bildungsrate stets kleiner als die Adsorptionsrate von NO_2 -/49/. Es tritt also zwischen der Adsorption des NO_2 und der Bildung von NO eine meßbare Verzögerung ein.

Das Auftreten dieses Effektes einer endlichen Verweilzeit des NO_2 auch bei einer Bedeckung $\theta_{\text{Ges}} = 0$ zeigt, daß auf der Oberfläche chemisorbiertes NO_2 als sogenannter innerer "Precursor" für die reaktive Dissoziation vorliegt.

Aus der Messung von $m/e=30$ - beziehungsweise $m/e=46$ -Transienten ist auch eine Aussage bezüglich der Zerfallswahrscheinlichkeit von NO_2 an Germanium möglich. Liegt auf der Oberfläche eine endliche Bedeckung an NO_2 vor und wird der

Molekularstrahl vor Erreichen des Sättigungswertes $-I^{30}(\infty)$ - beziehungsweise $-I^{46}(\infty)$ - unterbrochen, so entspricht das $I^{30}(t)$ -Signal einer isothermen NO-Bildungsrate. Dagegen sinkt die Intensität eines $m/e=46$ -Transienten in einem solchen Fall sofort auf Null ab. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann daraus geschlossen werden, daß ein einmal auf der Germaniumfläche adsorbiertes NO_2 -Molekül mit der hohen Zerfallswahrscheinlichkeit von >0.95 dissoziiert. Dieser Feststellung entsprechend wird auch keine thermische Desorption von NO_2 beobachtet.

7.3. Energieverteilung von reaktiv gebildetem NO

Mit der in Kapitel 6. erläuterten Dichte-Abhängigkeit des Massenspektrometersignals gelang es, eine Aussage bezüglich der kinetischen Energie von an Germanium gestreuten NO-Molekülen zu machen (Kap. 6). Eine entsprechende Feststellung für NO, welches bei der Dissoziation von NO_2 an Germanium freigesetzt wird, ist nur in eingeschränktem Maße möglich. In Abb. 62 ist die mit dem QMS gemessene NO-Intensität oberhalb von 700 K gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen. In diesem Temperaturbereich ist die Reaktionsrate durch die Adsorptionsrate des Stickstoffdioxids bestimmt (siehe auch Abb. 57) und diese ist wegen der Unabhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Oberflächentemperatur konstant. Für den Fall, daß die reaktiv gebildeten NO-Moleküle bezüglich der Translationsenergie vollständig an die Proben temperatur akkommodiert sind, sollte eine Abnahme der NO-Intensität mit T_s entsprechend dem in Abb. 62 eingezeichneten Kurvenverlauf gemessen werden. Mit dem vorhandenen Datenmaterial ist es nicht möglich, eine definitive Aussage bezüglich einer möglichen Abhängigkeit oder Unabhängigkeit des NO-Signals von der Oberflächentemperatur zu machen. Es erscheint jedoch möglich, daß bei dieser reaktiven Streuung im Gegensatz zu

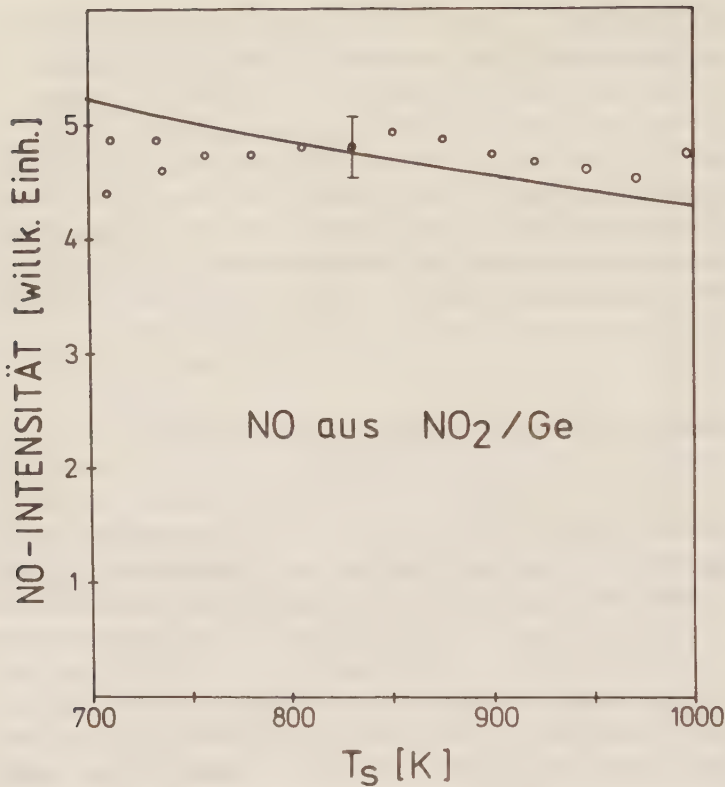


Abb. 62 Massenspektrometersignal von reaktiv gebildetem NO in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur

der einfachen Streuung von NO an Germanium (Kap. 6.) eine vollständige Akkommodation an die Energie des Festkörpers nicht vorliegt. Natürlich erlaubt eine solche Messung nur eine rein qualitative Aussage bezüglich der Translationsenergie. Insbesondere gelingt es damit nicht festzustellen, ob ein Teil der Reaktionswärme in Form dieser Translationsenergie abgeführt wird. Dazu sind genaue Flugzeitmessungen nötig, wie sie in naher Zukunft an diesem System durchgeführt werden sollen (243).

Bezüglich der Rotationsenergie der reaktiv gebildeten NO-Moleküle ermöglicht die Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz wesentlich detailliertere Aussagen. In Abb. 63 sind zwei Ausschnitte eines bei einer Oberflächentemperatur von 822 K aufgenommenen LIF-Spektrums wiedergegeben.

Bei diesen Messungen wurde sorgfältig darauf geachtet, daß ausschließlich reaktiv gebildetes NO aus der Reaktion von NO₂ mit Germanium zur gemessenen Fluoreszenzintensität beitrug. So konnte der NO-Gehalt im NO₂-Molekularstrahl durch Reinigung des Gases und eine nicht zu hohe Düsentemperatur ausreichend niedrig gehalten werden (Kap. 4.1.2., 2.2.3.). Um eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zu erreichen, wurde die NO₂-Strahlintensität bei diesen Messungen durch "Seeden" mit Helium erhöht (Kap. 2.2.3.1.).

Zur Verringerung des Meßfehlers wurden insbesondere Linien geringer Intensität mehrfach registriert. Die Besetzungszahlen der einzelnen Rotationsniveaus der NO-Moleküle konnten dann aus solchen gemittelten Fluoreszenzintensitäten gemäß Gleichung /28/ erhalten werden. Wegen des erhöhten Zeitbedarfs einer derartigen Mehrfachmessung wurde nicht das gesamte LIF-Spektrum aufgenommen. Stattdessen wurden nur einzelne, ausgewählte Linien registriert.

Abb. 64 zeigt in der sogenannten Boltzmann-Darstellung die Auftragung von $\ln(N_{J''}/(2J''+1))+\text{konst.}$ gegen die interne Energie nach Gleichung /30/. Bei dieser Messung mit einer Oberflächentemperatur von 822 K konnten Rotationszustände bis zu einer maximalen Quantenzahl $J'' = 37.5$ entsprechend einer internen Energie von $E_{\text{int}} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet werden. Man erkennt deutlich, daß diese Rotationsverteilung von einer Boltzmann-Statistik abweicht.

Um ein Maß für die Abweichung zu erhalten, sind in Abb. 64 zwei Regressionsgeraden einmal für alle Meßwerte mit $E_{\text{int}} < 400 \text{ cm}^{-1}$ und zum anderen für alle Daten mit $E_{\text{int}} > 400 \text{ cm}^{-1}$

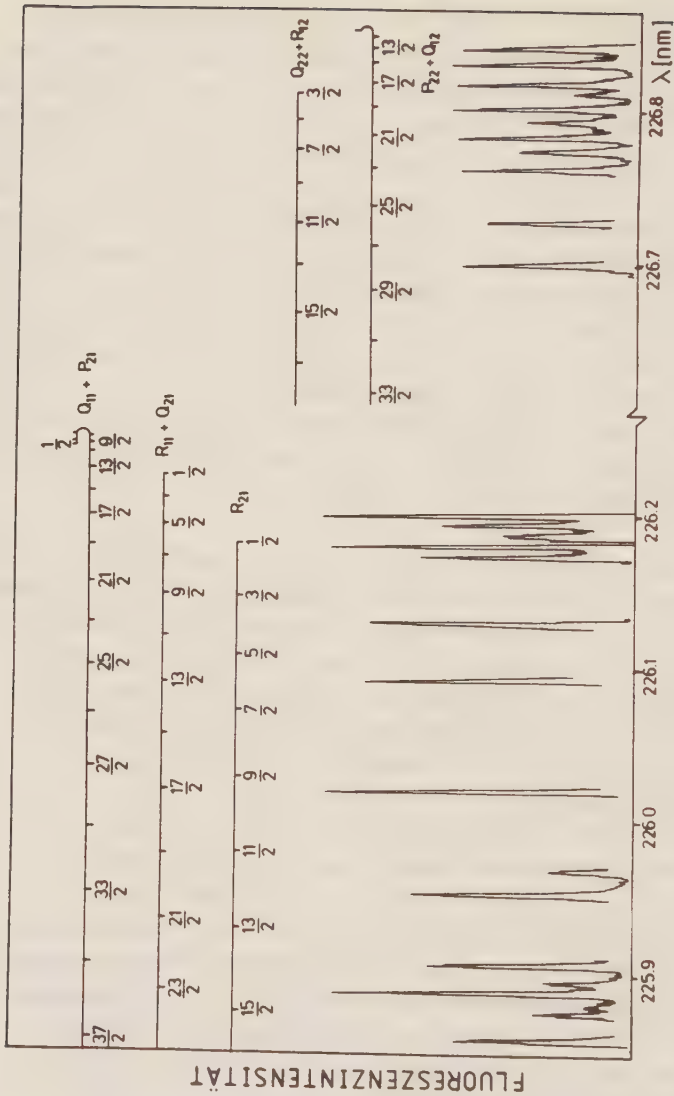


Abb. 63 Ausschnitte aus einem Laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO-Molekülen aus der Reaktion eines NO_2 -Strahles mit einer Germaniumoberfläche; $T_s = 822 \text{ K}$

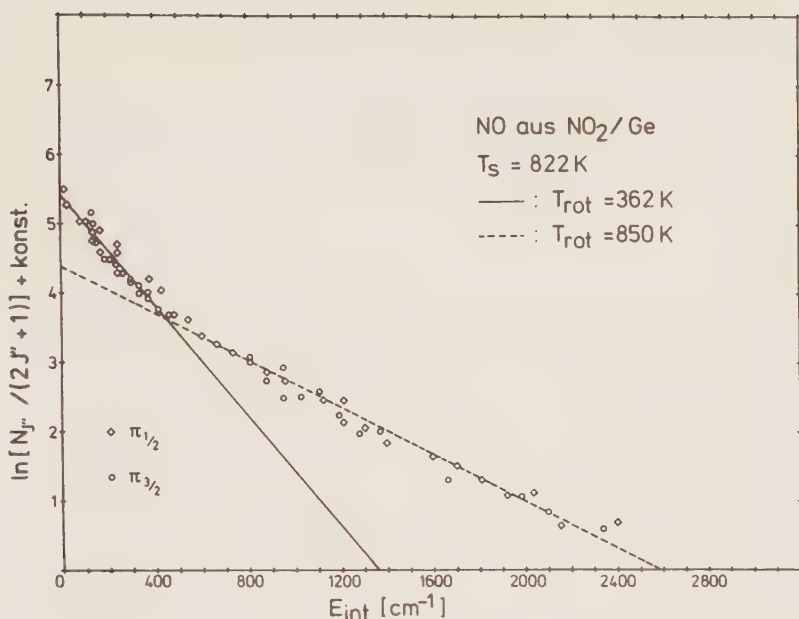


Abb. 64 Rotationsverteilung von NO-Molekülen aus der Reaktion eines NO₂-Strahles mit einer Germaniumoberfläche; T_s = 822 K
Regressionsgeraden: (—) E_{int} < 400 cm⁻¹, T_{rot} = 362 K
(- - -) E_{int} > 400 cm⁻¹, T_{rot} = 850 K

ingezeichnet. Es gelingt auf diese Weise die gemessene Rotationsverteilung durch zwei Boltzmann-Verteilungen mit den Rotationstemperaturen T_{rot} = 362 K und T_{rot} = 850 K zu erklären.

Bei einer solchen Darstellung der Meßergebnisse, die man in der Literatur häufig findet, muß beachtet werden, daß die Boltzmann-Verteilungen und die entsprechenden Rotationstemperaturen die gemessene Verteilung nur abschnittsweise korrekt wiedergeben. Die in Abb. 64 gezeigte Zustandsverteilung entspricht also nicht der Summe zweier Boltzmann-Verteilungen mit den obengenannten Rotationstemperaturen.

Summiert man über die Besetzung der einzelnen Rotationsniveaus auf, so erhält man als Ergebnis, daß etwa 40% aller reaktiv gebildeten NO-Moleküle eine Rotationsenergie von $E_{\text{int}} > 400 \text{ cm}^{-1}$ besitzen. Die mittlere Rotationsenergie bei einer Oberflächentemperatur von 822 K beträgt $k_B \cdot 684 \text{ kJ/mol}$ und ist damit kleiner als die thermische Energie des Festkörpers.

Eine andere Möglichkeit zur Verdeutlichung einer etwaigen Abweichung bestünde darin, die Steigung und damit die Rotationstemperaturen solcher Ausgleichsgeraden zum Beispiel in den Bereichen $0 \text{ cm}^{-1} < E_{\text{int}} < 400 \text{ cm}^{-1}$ und $0 \text{ cm}^{-1} < E_{\text{int}} < 800 \text{ cm}^{-1}$ miteinander zu vergleichen. In Abb. 65 sind die nach diesem Verfahren ermittelten Rotationstemperaturen aller durchgeführten Messungen von reaktiv gebildetem NO gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen. Da bei diesen Messungen zum Teil nur bis zu einer internen Energie von $E_{\text{int}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde, erschien diese Art der Darstellung sinnvoller als die in Abb. 64 verwandte Methode. Aus Abb. 65 ist die deutliche Abweichung von einer einfachen, einer Boltzmann-Statistik folgenden, Rotationsverteilung bei sämtlichen Messungen gut erkennbar. Abb. 65 zeigt zudem, wie auch ein direkter Vergleich der einzelnen Boltzmann-Auftragungen, daß ein Einfluß der Oberflächentemperatur auf die Besetzung der Rotationsniveaus nicht vorhanden ist. Diese Aussage wird allerdings dadurch relativiert, daß nur in dem vergleichsweise engen Temperaturbereich von 675-940 K entsprechende Messungen durchgeführt werden konnten. Da NO nur bei der Reaktion



/55/

nicht jedoch durch einfachen Stoß eines NO_2 -Moleküls mit einer Ge-Ox-Fläche gebildet wird, ist die untere Temperaturgrenze durch die Desorption des GeO vorgegeben. Die obere Grenze ist durch den Schmelzpunkt des Germaniums bei 1210 K festgelegt.

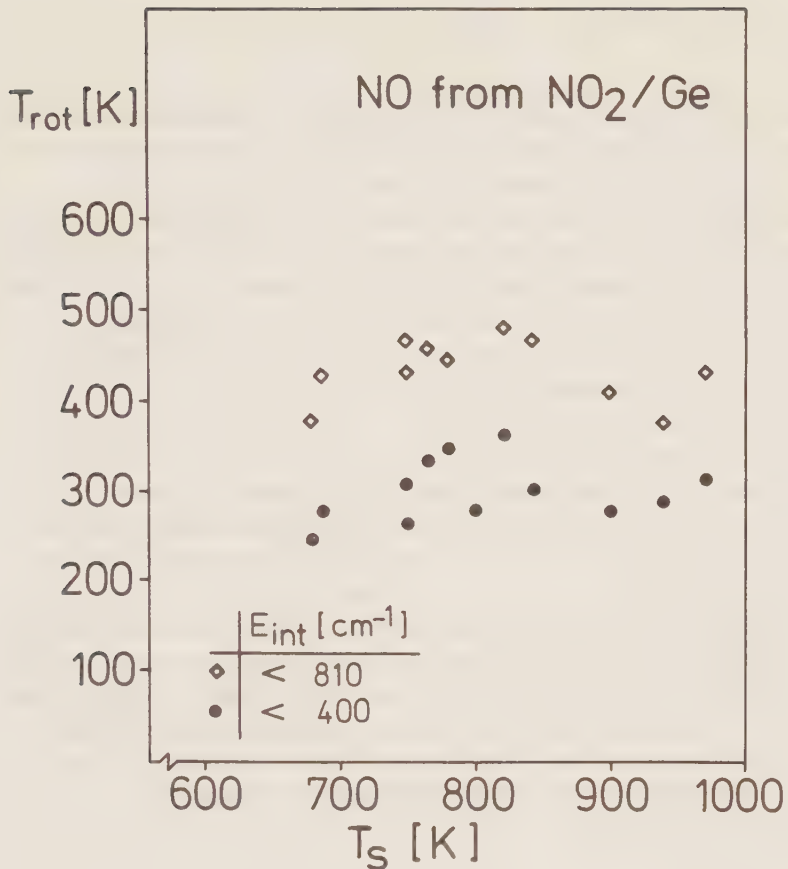


Abb. 65 Rotationstemperaturen ermittelt für reaktiv gebildete NO-Moleküle aus der Steigung von Regressionsgeraden mit $0 < E_{\text{int}} < 400 \text{ cm}^{-1}$ (●) und $0 < E_{\text{int}} < 810 \text{ cm}^{-1}$ (◇)

Ein Einfluß der kinetischen Strahlenergie $\langle E_1 \rangle$ auf die resultierende Rotationsverteilung des reaktiv gebildeten NO konnte in dem Bereich $125 \text{ meV} < \langle E_1 \rangle < 490 \text{ meV}$ nicht beobachtet werden.

7.4 Diskussion

Ein wesentliches Merkmal des hier untersuchten Systems $\text{NO}_2/\text{Germanium}$ ist der hohe Wert des Anfangshafteffizienten von 0.87 ± 0.04 . Er ist wesentlich höher als der entsprechende Wert für molekularen Sauerstoff $s_o < 0.04$ (91), atomaren Sauerstoff $s_o < 0.5$ (90) oder Ozon $s_o < 0.5$ (48). Ähnliche Verhältnisse wurden in einer früheren Untersuchung des Systems $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ gefunden: $s_o(\text{NO}_2) \lesssim 0.9$ (241); $s_o(\text{O}_2) < 0.06$ (136). Alle Angaben für s_o entsprechen dabei der jeweiligen Dissoziations- beziehungsweise Reaktionswahrscheinlichkeit.

Die Erhöhung dieser Wahrscheinlichkeit beim Übergang von molekularem zu atomarem Sauerstoff wurde von Madix und Susu (90) mit sterischen Einschränkungen bei der dissoziativen Adsorption von O_2 erklärt. Nach Madix et al. (48) soll auch bei dem System O_3/Ge die Bildung von atomarem Sauerstoff die Reaktion einleiten. So postulieren die Autoren einen Zerfall von Ozon in O_2 und O an der heißen Germaniumoberfläche unter den Versuchsbedingungen mit $T_s = 800$ K. Ein entsprechender Schritt kann bei der hier untersuchten Reaktion $\text{NO}_2/\text{Germanium}$ wegen der wesentlich höheren Dissoziationsenergie ($\text{NO}_2 = 305$ kJ/mol; $\text{O}_3 = 102$ kJ/mol) und der bereits bei 200 K erfolgenden Oxidbildung ausgeschlossen werden.

Für den hohen Wert von s_o ist im Falle des NO_2 zumindestens bei Oberflächentemperaturen unter 450 K die hohe Haftwahrscheinlichkeit in einen molekular gebundenen Zustand verantwortlich. Aus diesem inneren "Precursor" erfolgt dann die reaktive Dissoziation mit einer Wahrscheinlichkeit von nahezu eins. Unter den Meßbedingungen konnte keine thermische Desorption von adsorbiertem NO_2 beobachtet werden. Aus dieser Beobachtung kann unter Berücksichtigung der entsprechenden Nachweisgrenze und mit der Annahme übereinstim-

In Abb. 66 ist ein schematisches Potentialdiagramm der Reaktion des NO_2 mit Germanium dargestellt. Während die Adsorptionsenergie des NO an Germanium zu kleiner 25 kJ/mol bestimmt werden konnte (Kap. 6), ist dieser Wert für NO_2 ebenso wie die Aktivierungsenergie für die Dissoziation nicht bekannt. Die Differenz der beiden letztgenannten Größen beträgt (siehe oben) mindestens 10 kJ/mol.

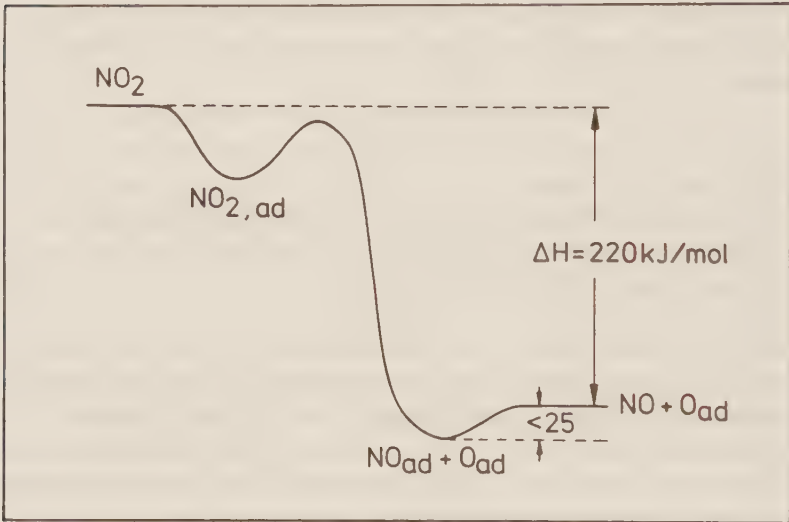


Abb. 66 Schematisches Potentialdiagramm der Reaktion von NO_2 mit Germanium

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die Energieverteilung eines bei der Reaktion von NO_2 mit Germanium freigesetzten Produktes, NO , zu bestimmen, um daraus eventuell Rückschlüsse auf die Dynamik der Oberflächenreaktion ziehen zu können.

Während die innere Energieverteilung sowie die Translationsenergie von Produkten aus Reaktionen in der Gasphase experimentell schon ausführlich untersucht worden sind (11,56,244), gibt es nur wenige Beispiele für entsprechende Untersuchungen von heterogenen Gas-Festkörper-Reaktionen. Ein Grund dafür ist die häufig sehr rasch und vollständig verlaufende thermische Akkommodation solcher Produkte an den Festkörper. Eine Nicht-Akkommodation zeigt sich in manchen Fällen in einer gerichteten $\cos^n \vartheta_e$ -Desorptions-Winkelverteilung mit $n \neq 1$. Beispiele dafür sind die Verteilung von N_2 nach der Zersetzung von N_2H_4 an $\text{Ir}(111)$ mit $n > 100$ (245) oder die assoziative Desorption im Fall der katalytischen Oxidation von CO zu CO_2 beziehungsweise der Desorption von Wasserstoff von manchen Metallflächen (Kap. 5.3.).

Für CO_2 , gebildet bei der katalytischen Oxidation von CO an Pt , wurde eine Translationstemperatur gemessen, die ein Vielfaches der Oberflächentemperatur betrug (246,247). Mantell et al. (248) sowie Bernasek und Leone (249) konnten an demselben System durch Registrierung der Chemilumineszenz die Anregung der Vibration und Rotation bestimmen ($T_{\text{vib}} > T_s$, $T_{\text{rot}} > T_s$).

Eine hohe Translationsenergie assoziativ desorbierender H_2 -Moleküle wurde, wie in Kap. 5.3.2. ausgeführt, schon an mehreren Systemen gefunden (96,119,128,129,250). Vor kurzem konnte mit der Methode der Mehrphotonenionisation für $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{Cu}(110)/\text{Cu}(111)$ (251) beziehungsweise der Laserinduzierten Fluoreszenz für H_2/Pd (252) auch die Art der Besetzung der

inneren Freiheitsgrade von desorbierendem Wasserstoff gemessen werden. Kubiak et al. (251) finden dabei eine sehr hohe Anregung der Vibration ($T_{\text{vib}} > T_s$) und ebenso wie Zacharias und David (252) eine etwas geringere mittlere Rotationsenergie als der Oberflächentemperatur entsprechen würde ($\langle E_{\text{rot}} \rangle < k_B T_s$).

Kori und Halpern (253) konnten durch Messung der Chemilumineszenz des bei der Oxidation von Kohlenstoff an Platin gebildeten CO eine Anregung der Vibration bis zum siebten Schwingungszustand nachweisen: $T_{\text{vib}} > T_s$.

Bernasek und Thorman (254) gelang mit der Methode der Elektronenstoßinduzierten Fluoreszenz die Bestimmung einer Vibrations- und Rotationstemperatur von N_2 -Molekülen, welche an Eisen durch Rekombination aus atomarem Stickstoff gebildet wurden: $T_{\text{vib}} > T_s$, $T_{\text{rot}} < T_s$.

Von Asscher et al. (255) wurde mit der Methode der Zwei-Photonenionisation die innere Energieverteilung von NO aus der Reaktion von Ammoniak mit Sauerstoff an einer Pt(111)-Fläche gemessen. Die Autoren schlossen aus ihren experimentellen Befunden auf eine vergleichsweise lange Verweilzeit des Produktes NO vor seiner Desorption. Die gleiche Schlussfolgerung zogen Lin und Mitarbeiter (256) aus Experimenten zur inneren Energieverteilung von Hydroxyl-Radikalen, die von einer Platin-Oberfläche desorbieren. Sie finden mit der Laserinduzierten Fluoreszenz unabhängig vom Ursprung der Radikale bei allen untersuchten Systemen ($H_2 + O_2$, $H_2 + N_2O$, $H_2 + NO_2$, H_2O) eine thermische Akkommodation der Vibration und Rotation: $T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}} = T_s$.

Fluorwasserstoff, ebenfalls gebildet in einer Oberflächenreaktion, wurde von Barnes et al. (257) untersucht. Bei dieser Reaktion ist im Gegensatz zu den übrigen angesprochenen Beispielen die Oberflächenreaktion selber stark exotherm.

Sowohl für die Vibration als auch für die Rotation wurde eine erhebliche, nicht dem Gleichgewicht entsprechende Anregung gefunden: $\langle E_{\text{vib}} \rangle > k_B T_s$; $\langle E_{\text{rot}} \rangle > k_B T_s$. Auf diese Experimente wird im Folgenden noch ausführlich eingegangen.

Wie dieser Überblick zeigt, ist die Bindung nahezu aller bisher untersuchten Moleküle erst im Verlauf der Oberflächenreaktion durch einfache Assoziation $A + B \xrightarrow{M} AB$ oder durch Austausch $A + BC \xrightarrow{M} AB + C$ gebildet worden.

In der vorliegenden Untersuchung ist es zum erstenmal gelungen, ein an einer Oberfläche entsprechend der Reaktion $ABC-M \longrightarrow AB + C-M$ gebildetes Dissoziationsprodukt anschließend in der Gasphase bezüglich seiner Energieverteilung zu untersuchen, bevor eine thermische Akkommodation an den Festkörper stattfinden konnte. Ein ähnlicher Versuch an dem System $\text{NO}_2/\text{Pt}(111)$ (241) scheiterte, da das dabei ebenfalls gebildete NO vor seiner Desorption wegen einer stark attraktiven Wechselwirkung an der Platinoberfläche chemisorbiert wurde. Auf Grund der damit verbundenen langen Verweilzeit wurde das Reaktionsprodukt thermisch vollkommen akkommodiert und verlor somit jede Information bezüglich der Reaktionsdynamik der Dissoziation.

Zu einer ähnlich langen Verweilzeit kommt es in der vorliegenden Untersuchung $\text{NO}_2/\text{Ge}(111)$ im Falle des gebildeten GeO: $\tau > 10^{-4}$ s bei $T_s < 1000$ K (48). Dagegen kann, wie in Kap. 6 gezeigt wurde, für das attraktive Potential des NO/Ge-Systems eine obere Grenze von 25 kJ/mol festgelegt werden.

Die definitive Feststellung einer Unabhängigkeit der Translationsenergie des reaktiv gebildeten NO von der Oberflächentemperatur ist mit der Dichte-Abhängigkeit des Massenspektrometersignals allein und ohne Flugzeitmessungen nicht möglich. Dagegen zeigt die mit der Methode der Laser-

induzierten Fluoreszenz bestimmte Besetzung der Rotationszustände der gebildeten NO-Moleküle, daß eine vollständige Akkommodation an die Oberfläche bei diesem System nicht stattfindet. So wird unabhängig von der Oberflächentemperatur immer die gleiche Rotationsverteilung gemessen. Diese Verteilung entspricht nicht der Verteilung von NO, welches an einer Germaniumfläche gestreut wurde (Kap. 6.). Zudem kann die Besetzung der Rotationsniveaus nicht durch eine einfache Boltzmann-Statistik mit einer einzigen Rotations-temperatur beschrieben werden.

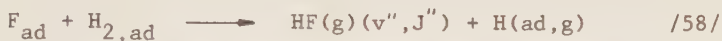
Ein solches Abweichen von einer einfachen Besetzungsstatistik ist aus Untersuchungen zur Photodissoziation in der Gasphase schon länger bekannt (258). Im vorliegenden Fall des NO aus NO₂/Ge kann die Besetzung der Rotationsniveaus in Bereichen niedriger beziehungsweise hoher Rotationssenergie durch zwei Boltzmannverteilungen mit unterschiedlichen Rotationstemperaturen erklärt werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Krieger et al. (259) für NO erhalten, welches gemäß



aus NCNO gebildet wurde.

Die resultierende, nicht-statistische Rotationsverteilung der durch Photodissoziation in der Gasphase gebildeten Produkte kann zum Teil zumindestens qualitativ theoretisch erklärt werden (259,260). Danach ist die Verteilung auf die inneren Freiheitsgrade abhängig von den Franck-Condon-Faktoren für den Übergang zwischen dem gebundenem Ausgangszustand und dem repulsiven Endzustand sowie von den Einschränkungen der Energie- und Impulserhaltung. Diese Vorstellungen reichen jedoch für eine Erklärung der experimentell bestimmten Rotationsverteilung des reaktiv an einer Germaniumoberfläche gebildeten NO nicht aus, da das Ausmaß der Kopplung an den Festkörper über die O-Ge-Bindung nicht bekannt ist.

Eine vor kurzem durchgeführte Untersuchung (257) zur Zustandsverteilung des Produktes HF der Oberflächenreaktion



zeigt jedoch, daß in diesem Fall eine enge Korrelation zu dem Ergebnis der entsprechenden Reaktion in der Gasphase besteht. Die Messung wurde an einer nichtdefinierten polykristallinen CF_4 -Fläche bei $T_s = 20$ K durchgeführt. Die Autoren finden eine im Vergleich zu der entsprechenden Gasphasenreaktion zwar verminderte aber dennoch deutliche Vibrations- und Rotationsanregung des gebildeten HF. So führen die Moleküle über 60% der freigesetzten Reaktionswärme von etwa 133 kJ/mol in Form von Vibrations- und Rotationsenergie ab.

Bei der hier untersuchten Reaktion fehlen Informationen bezüglich der mittleren Translations- und Vibrationsenergie der reaktiv gebildeten NO-Moleküle. Die mittlere Rotationsenergie $\langle E_{rot} \rangle = 5.7$ kJ/mol ist trotz der mit 220 kJ/mol sehr hohen Reaktionswärme kleiner als die thermische Oberflächenenergie von 6.8 kJ/mol. Sie ist jedoch höher als die für desorbierendes Stickstoffmonoxid bestimmte Energie $\langle E_{rot} \rangle = 3.2$ kJ/mol. Verständlich wird dieser Befund, wenn man berücksichtigt, daß die Reaktionsenergie bei der Bildung der Germaniumoxid-Bindung freigesetzt wird und sehr rasch an den Festkörper übertragen werden kann.

Sollte die Adsorption von NO_2 an Germanium über einen "Precursor" erfolgen, so müßte für eine exakte Energiebilanz der Wert für die Reaktionswärme von 220 kJ/mol um die Differenz aus Adsorptionswärme von NO_2 und Aktivierungsenergie des dissoziativen Zerfalls vermindert werden.

Die Unabhängigkeit der gemessenen Zustandsverteilung von der kinetischen Energie der auftreffenden NO_2 -Moleküle kann mit einer relativ langen Verweilzeit des NO_2 auf der Germanium-

fläche vor der Dissoziation erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Dissoziation auch bei hohen Kristalltemperaturen aus einem "Precursor"-Zustand heraus erfolgt.

Aus der Messung der Rotationsenergieverteilung des reaktiv gebildeten NO mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz ergibt sich, daß dieses Molekül nach der Reaktion nicht thermisch an die Oberfläche akkommodiert wurde. Für eine Beschreibung der Reaktionsdynamik reichen jedoch die Informationen über die Besetzung der Rotationsniveaus allein nicht aus. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil des bei der Reaktion freigesetzten NO vor dem Übergang in die Gasphase adsorbiert wird. Der entsprechende Reaktionsweg ist in der Reaktionsfolge /56/ ebenfalls wiedergegeben. Die Bestimmung der mittleren Translations- und Vibrationsenergie erscheint notwendig und soll mit einer empfindlicheren Diagnostik, der Zwei-Photonenionisation, in naher Zukunft an diesem System versucht werden (243). Eine eventuell vorhandene Vibrationsanregung könnte Hinweise auf die Dauer des Reaktionsprozesses geben. Die genaue Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung des Stickstoffmonoxids ist für eine zuverlässige Beurteilung der Rotationsverteilungen erforderlich.

8. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einige grundsätzliche Aspekte der Wechselwirkung von Gasen mit einer Festkörperoberfläche unter exakt definierten experimentellen Bedingungen mit der Streuung und Beugung von Molekularstrahlen und im Fall der Systeme Stickoxide/Germanium zusätzlich mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz zu untersuchen. Im Vordergrund dieser Messungen standen dabei Fragen nach Art und Umfang des Energieaustauschs zwischen Gasmolekülen und Festkörperoberflächen.

Die Dynamik der Wechselwirkung von H_2 und D_2 mit einer Ni(110)- und einer Ni(111)-Fläche wurde mit Streuexperimenten, mit der Aufnahme von Winkelverteilungen assoziativ desorbierender Wasserstoffmoleküle sowie mittels der H_2/D_2 -Austauschreaktion untersucht.

An beiden Flächen wird neben einer dissoziativen Haftung auch eine molekulare Streuung beobachtet. Im Fall der elastischen Streuung treten an der Ni(110)-Fläche und in vermindertem Maße auch an der Ni(111)-Fläche deutliche Beugungseffekte auf. Die gemessenen Beugungsintensitäten sind dabei im Vergleich zu einem Helium-Strahl gleicher kinetischer Energie verstärkt. Ein Wasserstoffmolekül verspürt also in Oberflächennähe eine stärkere Korrugation des Potentials als ein Heliumatom.

Zusätzliche rotations-inelastische Beugungsintensitäten, verursacht durch einen Translations-Rotations-Energieübertrag, konnten weder für H_2 noch für D_2 beobachtet werden.

Ein Vergleich der elastisch und direkt-inelastisch gestreuten Anteile für H_2 - und D_2 -Moleküle gleicher Geschwindigkeit und damit gleicher Verweildauer in der Nähe der Oberfläche zeigt eine deutliche Verminderung der elastischen Streuung im Fall des Deuteriums. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß der Energieaustausch am molekularen Wechselwirkungspotential entscheidend von Phononenprozessen geprägt ist.

Die Anfangshaftwahrscheinlichkeit an Ni(110) ist mit $s_o = 0.96$ sehr hoch und bleibt über dem untersuchten Bereich der Oberflächentemperaturen $150\text{ K} < T_s < 750\text{ K}$ und der kinetischen Energien der auftreffenden Moleküle $10\text{ meV} < \langle E_1 \rangle < 65\text{ meV}$ konstant. Die Adsorption erfolgt also in diesem Fall direkt und nicht über einen an der adsorbat-freien Oberfläche molekular gebundenen Zustand, einem inneren "Precursor". Im Unterschied dazu gibt die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung einen Hinweis auf einen äußeren "Precursor" als Vorstufe der dissoziativen Haftung im Fall der Adsorption an teilweise bedecktem Ni(110).

Der Anfangshaftkoeffizient für die dissoziative Chemisorption von Wasserstoff an Ni(111) mit $\langle E_1 \rangle = 65\text{ meV}$ und bei $T_s = 300\text{ K}$ konnte zu $s_o = 0.09 \pm 0.04$ bestimmt werden und beträgt somit nur etwa 10% des an einer Ni(110)-Fläche gemessenen Wertes. Abgesehen von einer leichten Zunahme bei hohen Temperaturen konnte keine Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von T_s festgestellt werden. Hingegen zeigt sich an dieser Fläche eine Zunahme von s_o mit der 2.2-ten Potenz der mittleren kinetischen Energie der Teilchen senkrecht zur Oberfläche von $s_o \approx 5 \cdot 10^{-3}$ bei $\langle E_1 \rangle = 10\text{ meV}$ bis auf 0.4 bei $\langle E_1 \rangle = 120\text{ meV}$. Diese Beobachtung kann mit der Annahme einer Aktivierungsbarriere für die direkte dissoziative Adsorption von Wasserstoff an Ni(111) erklärt werden. Die Barriere, deren Mittelwert zu etwa 100 meV abgeschätzt wird, kann durch die Translationsenergie des auftreffenden Moleküls, nicht jedoch durch die thermische Energie des Festkörpers überwunden werden.

Eine Unterstützung erhält diese Vorstellung einer aktivierten Adsorption an Ni(111) und einer nicht-aktivierten Adsorption an Ni(110) durch die Winkelverteilung des assoziativ desorbierenden Wasserstoffs. Im Fall der Ni(110)-Fläche wird eine einfache $\cos^5 \vartheta_e$ -Verteilung gefunden, was auf eine vollständige Akkommodation der Translationsenergie an die Energie des Festkörpers hinweist. Dagegen desorbiert Wasserstoff von Ni(111) in einer gerichteten $\cos^5 \vartheta_e$ -Verteilung, was den Schluß auf eine erhöhte kinetische Energie in Richtung der Oberflächennormalen nahelegt. Im Bild einer einfachen zweidimensionalen Energiefläche für das System $H_2/D_2/Ni(111)$ entsprechen die experimentellen Beobachtungen einer Aktivierungsbarriere im Eingangskanal, also auf seiten der Reaktanten.

Im Unterschied zu dem deutlichen Einfluß der Masse auf das Verhältnis elastischer zu direkt-inelastischer Streuung ist ein solcher Einfluß bei der dissoziativen Haftung von H_2 und D_2 nicht feststellbar. Daraus kann geschlossen werden, daß für den Prozeß der Haftung die Elektron-Loch-Paar-Anregung für den Energieübertrag an den Festkörper von entscheidender Bedeutung ist.

Die Aktivierungsenergie der Desorption konnte an Ni(110) für den Grenzfall vernachlässigbar kleiner Bedeckung zu $E_{des} = 71 \pm 8$ kJ/mol bestimmt werden. Da die Adsorption an Ni(110) nicht-aktiviert erfolgt, entspricht dieser Wert auch der Adsorptionsenergie.

Ein magneto-katalytischer Effekt bei der H_2/D_2 -Austauschreaktion kann an einer sorgfältig gereinigten, Kohlenstoff-freien Ni(110)- beziehungsweise Ni(111)-Fläche ausgeschlossen werden. Die im Bereich der Curie-Temperatur an einem auch nur mit geringen Mengen an Kohlenstoff kontaminierten Kristall beobachtete stufenartige Änderung der HD-Bildungsrate kann mit einer Segregation des Kohlenstoffs in ober-

flächennahen Bereichen erklärt werden. Während es möglich erscheint, diese Kohlenstoff-Segregation mit dem Phasenübergang Ferromagnetismus-Paramagnetismus des Festkörpers zu korrelieren, ist das im Fall der ebenfalls beobachteten Sauerstoff-Segregation nicht möglich. Im Unterschied zum Kohlenstoff liegt die Temperatur, bei der Sauerstoff in den Festkörper diffundiert, deutlich oberhalb des Curie-Punktes und verschiebt sich mit abnehmender Konzentration zu höheren Werten.

Die Streuung von NO an einer adsorbat-freien Germanium-Fläche ($T_s > 700$ K) beziehungsweise an einer oxidierten Ge-Ox-Fläche ($T_s < 600$ K) erfolgt molekular. Die dissoziative Haftwahrscheinlichkeit konnte im gesamten untersuchten Bereich der Oberflächentemperaturen $145 \text{ K} < T_s < 940 \text{ K}$ und der kinetischen Energien der auftreffenden Moleküle $86 \text{ meV} < \langle E_{\text{kin}} \rangle < 820 \text{ meV}$ zu $< 1\%$ abgeschätzt werden. Bei der Wechselwirkung von NO mit einer reinen sowie einer oxid-bedeckten Germanium-Fläche können zwei Streukanäle unterschieden werden. Bei niedriger kinetischer Energie des NO ($\langle E_{\text{kin}} \rangle < 100 \text{ meV}$) kann die Streuung vollständig mit dem Kanal der Haftung und Akkommodation der Teilchen an die Energie des Festkörpers vor der Desorption beschrieben werden. Bei höherer kinetischer Energie ($\langle E_{\text{kin}} \rangle > 200 \text{ meV}$) gewinnt daneben der Kanal der direkt-inelastischen Streuung zunehmend an Bedeutung. Die Adsorptionsenergie von NO an einer reinen Germanium-Fläche konnte zu $E_{\text{ads}} \leq 25 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzt werden. Eine Unterscheidung und Charakterisierung dieser beiden Streuprozesse erfolgte nicht nur durch die Registrierung der Winkelverteilung gestreuter Moleküle und einer indirekten Messung ihrer Translationsenergie, sondern insbesondere durch die Bestimmung ihrer Rotationszustandsverteilung mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz.

Für den Fall der Streuung niederenergetischer NO-Moleküle mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 86$ meV kann die gemessene Rotationsverteilung mit einer Boltzmann-Statistik beschrieben werden. Die so erhaltene Rotationstemperatur stimmt für $T_s < 250$ K mit der Oberflächentemperatur überein. Bei höheren Oberflächentemperaturen weicht T_{rot} zunehmend von T_s zu niedrigeren Werten hin ab und erreicht schließlich einen Grenzwert von $T_{\text{rot,lim}} = 390 \pm 20$ K, ein Effekt, der als Rotationsabkühlung bezeichnet wird.

Wird die kinetische Energie der NO-Moleküle auf $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 225$ meV erhöht, so kann die Rotationsverteilung weiterhin mit einer Boltzmann-Statistik beschrieben werden. In diesem Fall zeigt sich der Anteil einer direkt-inelastischen Streuung in einer Abhängigkeit der Rotationstemperatur gestreuter Moleküle von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen in Form einer Erhöhung der Rotations-Grenztemperatur auf $T_{\text{rot,lim}} = 420 \pm 20$ K.

Werden NO-Moleküle mit $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 820$ meV an Ge oder Ge-Ox gestreut, so ist die Rotationsverteilung durch das Auftreten eines Rotationsregenbogens, einer Überbesetzung höherer Rotationsniveaus, geprägt. Bei tiefen Oberflächentemperaturen liegt die Rotationsenergie gestreuter Teilchen über der Energie des Festkörpers, es erfolgt ein effektiver Energieübertrag von der Translation in die Rotation.

Die Ergebnisse der mit der Laserinduzierten Fluoreszenz durchgeführten Messungen, die Rotationsabkühlung im Fall einer durch Haftung mit nachfolgender Desorption bestimmten Streuung sowie das Auftreten eines Rotationsregenbogens und einer Abhängigkeit der Rotationsenergie von der kinetischen Energie im Fall einer direkt-inelastischen Streuung können mit den heute zur Verfügung stehenden theoretischen Modellen qualitativ erklärt werden.

Im Unterschied zu NO dissoziiert ein NO_2 -Molekül an einer adsorbat-freien Germanium-Fläche mit der hohen Wahrscheinlichkeit von 0.87 ± 0.04 unter Ausbildung einer Ge-O-Bindung und gleichzeitiger Freisetzung eines NO-Moleküls. Die Anfangshaftwahrscheinlichkeit bleibt über den untersuchten Bereich der Oberflächentemperaturen (200-800 K) und der kinetischen Energien der auftreffenden Moleküle (10-475 meV) innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ konstant. Die dissoziative Adsorption erfolgt zumindest bei tiefen Temperaturen ($T_s < 350$ K) über einen inneren "Precursor" als Zwischenstufe. Daneben tritt in diesem Temperatur-Bereich auch ein äußerer "Precursor" in der Reaktionsfolge auf.

Eine molekulare Desorption von NO_2 wird nicht beobachtet. Die Desorption des an die Oberfläche gebundenen Sauerstoffs erfolgt ausschließlich in Form von GeO-Molekülen und setzt erst oberhalb von 600 K ein.

Bei Temperaturen oberhalb von 700 K konnte die Energieverteilung des Dissoziationsprodukts NO unter stationären Bedingungen untersucht werden. Die Unabhängigkeit des Massenspektrometersignals von der Oberflächentemperatur weist darauf hin, daß ein reaktiv gebildetes NO-Molekül vor seiner Freisetzung in die Gasphase bezüglich seiner Translationsenergie nicht an die Energie des Festkörpers akkommodiert ist. Eine Bestätigung dieser Vorstellung einer dissoziativen Desorption ohne vorhergehende Haftung an die Oberfläche liefert die Bestimmung der Rotationszustandsverteilung der NO-Moleküle mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz.

Im Unterschied zu der Besetzung der Rotationsniveaus von NO-Molekülen, welche vor ihrer Desorption an der Oberfläche adsorbiert waren, kann die Rotationsverteilung von reaktiv gebildetem NO nicht mit einer Boltzmann-Statistik beschrieben werden. Die erhaltenen Verteilungen sind unabhängig von der Oberflächentemperatur ($675 \text{ K} < T_s < 940 \text{ K}$) und lassen sich

näherungsweise beschreiben als zusammengesetzt aus zwei Be-
setzungsstatistiken unterschiedlicher Rotationstemperatur:
 $T_{\text{rot}} = 362 \text{ K}$ für $E_{\text{int}} < 400 \text{ cm}^{-1}$ und $T_{\text{rot}} = 850 \text{ K}$ für $E_{\text{int}} > 400 \text{ cm}^{-1}$.

Die mittlere Rotationsenergie der reaktiv gebildeten NO-Moleküle beträgt 5.7 kJ/mol und damit weniger als 3% der bei der Dissoziation von NO_2 an Germanium freigesetzten Reaktionswärme.

9. Literaturverzeichnis

- 1) M.P. D'Evelyn, R.J. Madix, Surf. Sci. Rep. 3 (1984) 413
- 2) J.A. Barker, D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. 4 (1984) 1
- 3) L. Dunoyer, Comptes Rendus 152 (1911) 592; Le Radium 8 (1911) 142
- 4) F.O. Goodmann, H.Y. Wachmann, Dynamics of Gas-Solid Scattering, Academic Press, New York (1976)
- 5) H.U. Hostettler, R.B. Bernstein, Rev. Sci. Instr. 31 (1960) 872; S. M. Trajillo, P.K. Rol, E.W. Rothe, Rev. Sci. Instr. 33 (1962) 841
- 6) A. Kantrowitz, J. Grey, Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 328
- 7) E.W. Becker, K. Bier, Z. Naturforsch. 9A (1954) 975
- 8) J.P. Anderson, in: Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics (Hg. P.R. Wegener) Marcel Dekker, New York (1974) 1
- 9) T.A. Milne, F.T. Greene, Adv. in High Temperature Chem. 2 (1969) 107
- 10) J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B. Fenn, in: Molecular Beams, Advances in Chemical Physics (Hg. J. Ross) John Wiley & Sons, New York, 10 (1966) 275
- 11) R.B. Bernstein, Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques, Oxford University Press, Oxford (1982)
- 12) J.B. Anderson, J.B. Fenn, Phys. Fluids 8 (1964) 780
- 13) J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B. Fenn, G. Maise, Rarefied Gas Dynamics 4 (1966) 106
- 14) H. Haberland, U. Buck, M. Tolle, Rev. Sci. Instrum. 56 (1985) 1712
- 15) K. Griffiths, P.R. Norton, J.A. Davies, W.N. Unertl, T.E. Jackman, Surf. Sci. 152/153 (1985) 374
- 16) A. Winkler, K.D. Rendulic, Surf. Sci. 118 (1982) 19
- 17) J.E. Pollard, D.J. Trevar, Y.T. Lee, D.A. Shirley, J. Chem. Phys. 77 (1982) 4818

- 18) K.P. Huber, G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York (1979)
- 19) R.J. Gallagher, J.B. Fenn, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3487, 3492
- 20) E.D'Anna, G. Leggieri, G. Conforti, F.D. Pieralli, G. Ventura, G. Zaccanti, Vacuum 30 (1979) 121
- 21) D. Bassi, A. Boschetti, S. Marchetti, G. Scoles, M. Zen, J. Chem. Phys. 74 (1981) 2221
- 22) R.E. Smalley, D.H. Levy, L. Wharton, J. Chem. Phys. 64 (1976) 3266
- 23) H. Zacharias, M.M.T. Loy, P.A. Roland, A.S. Sudbo, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3148
- 24) R. Engleman, Jr., P.E. Rouse, J. Mol. Spectrosc. 37 (1971) 240
- 25) W. Vielhaber, Diplomarbeit, Universität München, 1981
- 26) R.E. Smalley, L. Wharton, D.H. Levy, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4977
- 27) U. Robra, Dissertation, Universität Bielefeld, 1984
- 28) E.W. Becker, W. Henkes, Z. Phys. 146 (1956) 333
- 29) O.F. Hagena in: Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics (Hg. P.R. Wegener) Marcel Dekker, New York, (1974) 93
- 30) Proc. 9th Symp. on Molecular Beams, Freiburg (1983), und dort angegebene Referenzen
- 31) D. Golomb, R.E. Good, R.F. Brown, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1545
- 32) F.T. Greene, T.A. Milne, J. Chem. Phys. 39 (1963) 3150
- 33) S.E. Novick, B.J. Howard, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 57 (1972) 5619
- 34) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1982)
- 35) A. Cornu, R. Massot, Compilation of Mass Spectra Data, Hyden & Son Ltd., London
- 36) Bedienungsanleitung zu Quadrupol-Massenspektrometer QMS 311 Balzers AG (1974)

- 37) Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin (1976⁷¹⁻⁸⁰)
- 38) M.P. Seah, Vacuum, 34 (1984) 463
- 39) G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- 40) C.M. Chan, W.H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 377 und dort angegebene Referenzen
- 41) J.P. Toennies, Appl. Phys. 3 (1974) 91
- 42) R.G. Rowe, G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4648
- 43) G. Boato, P. Cantini, L. Mattera, J. Chem. Phys. 65 (1976) 544
- 44) D.R. Frankl, in: Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Vol. 3 (Hg. R. Vanselow, W. England) CRC, Boca Raton (1982) 81
- 45) J.E. Hurst, L. Wharton, K.C. Janda, D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. 83 (1985) 1376
- 46) R.H. Jones, D.R. Olander, W.J. Siekhaus, J.A. Schwarz, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 1429
- 47) D.R. Olander, J. Colloid Interface Sci. 58 (1977) 169
- 48) R. Madix, R. Parks, A.A. Susu, J. Schwarz, Surf. Sci. 24 (1971) 288
- 49) J. Segner, C.T. Campbell, G. Doyen, G. Ertl, Surf. Sci. 109 (1984) 505
- 50) C.T. Campbell, G. Ertl, J. Segner, Surf. Sci. 115 (1982) 309
- 51) E.A. Kurz, J.B. Hudson, Appl. Surf. Sci. 17 (1984) 485
- 52) D.R. Olander, A. Ullmann, Int. J. Chem. Kin. 8 (1976) 625
- 53) G. Ehrlich, J. Phys. Chem. 59 (1955) 473
- 54) P.J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 94
- 55) P.J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 78
- 56) J.L. Kinsey, Ann. Rev. Phys. Chem. 28 (1977) 349
- 57) F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger, H. Walther, C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 152

- 58) G.M. McClelland, G.D. Kubiak, H.G. Rennagel, R.N. Zare
Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 831
- 59) A.W. Kleyn, A.C. Luntz, D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett.
47 (1981) 1169
- 60) J.W. Hepburn, F.J. Northrup, G.L. Ogram, J.C. Polanyi,
J.M. Williamson, Chem. Phys. Lett. 85 (1982) 127
- 61) A.C. Luntz, A.W. Kleyn, D.J. Auerbach, J. Chem. Phys.
76 (1982) 737
- 62) R.R. Cavanagh, D.S. King, Phys. Rev. Lett. 47 (1981)
1829
- 63) A.W. Kleyn, A.C. Luntz, D.J. Auerbach, Phys. Rev. B 25
(1982) 4273
- 64) F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger, H. Walther, G. Ertl,
J. Segner, W. Vielhaber, Chem. Phys. Lett. 90 (1982)
225
- 65) G.D. Kubiak, J. E. Hurst, Jr., H.G. Rennagel, G.M.
McClelland, R.N. Zare, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5163
- 66) J. Segner, H. Robota, W. Vielhaber, G. Ertl, F. Frenkel,
J. Häger, W. Krieger, H. Walther, Surf. Sci. 131 (1983)
273
- 67) J.B. Cross, J.B. Lurie, Chem. Phys. Lett. 100 (1983)
174
- 68) D.S. King, D.A. Mantell, R.R. Cavanagh, J. Chem. Phys.
82 (1985) 1046
- 69) D.S. King, R.R. Cavanagh, J. Chem. Phys. 76 (1982)
5634
- 70) H. Zacharias, J.P. Halpern, K.H. Wilge, Chem. Phys.
Lett. 43 (1976) 41
- 71) W. Demtröder, Laser Spectroscopy, Springer, Berlin
(1982)
- 72) G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Van
Nostrand, New York (1950)
- 73) L.T. Earls, Phys. Rev. 48 (1935) 423
- 74) J.M. Brown, J.T. Hougen, K.-P. Huber, J.W.C. Johns,
I. Kopp, H. Lefebvre-Bion, A.J. Merer, D.A. Ramsay,
R.N. Zare, J. Mol. Spectrosc. 55 (1975) 500

- 75) I. Deézi, Acta Phys. Hung. 9 (1958) 125
- 76) R. Engleman, Jr. P.E. Rouse, H.M. Peek, V.D. Baiamonte,
Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4364, 1970
- 77) D.C. Jain, R.C. Sahni, Trans. Faraday Soc. 64 (1968)
3169
- 78) A. Mödl, Diplomarbeit, Universität München, 1984
- 79) T. Engel, J. Chem. Phys. 69 (1978) 373
- 80) J. Segner, Dissertation, Universität München, 1982
- 81) R.A. Haefer, Kryo-Vakuumtechnik, Springer, Berlin (1981)
- 82) H. Herz, H. Conrad, J. Küppers, J. Phys. E Sci. Instrum.
12 (1979) 369
- 83) K. Wilsch, K.H. Rieder, J. Chem. Phys. 78 (1983) 7491
- 84) H. Robota, W. Vielhaber, G. Ertl, Surf. Sci. 136 (1984)
111
- 85) T. Jach, J.C. Hamilton, Phys. Rev. B26 (1982) 3766
- 86) H. Kuipers, Diplomarbeit, Universität München, 1977
- 87) F.W. Sears, M.W. Zemansky, H.D. Young, University
Physics, Addison Wesley Publishing Company, Reading,
Massachusetts (1982⁶)
- 88) R. Buchtler, persönliche Mitteilung
- 89) R.F. Lever, Surf. Sci. 9 (1968) 370
- 90) R.J. Madix, A.A. Susu, Surf. Sci. 20 (1970) 377
- 91) N.T. Batkin, R.J. Madix, Surf. Sci. 7 (1967) 109
- 92) C.F. Dewey, Jr., W.R. Cook, Jr., R.T. Hodgson,
J.J. Wynne, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 714
- 93) F. Frenkel, Dissertation, Max-Planck-Institut für
Quantenoptik, Garching b. München
- 94) R.L. Palmer, J.N. Smith, Jr., H. Saltsburg,
D.R. O'Keefe, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1666
- 95) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann,
J. Chem. Phys. 60 (1974) 4528
- 96) G. Comsa, R. David, B.-J. Schuhmacher, Surf. Sci. 85
(1979) 45
- 97) D.R. Horton, R.I. Masel, Surf. Sci. 116 (1982) 13;
125 (1983) 699

- 98) H.P. Steinrück, K.D. Rendulic, A. Winkler, Surf. Sci. 154 (1985) 99
- 99) R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. 70 (1979) 4168
- 100) T. Engel, K.H. Rieder, Surf. Sci. 109 (1981) 140
- 101) V. Penka, K. Christmann, G. Ertl, Surf. Sci. 136 (1984) 307
- 102) K. Christmann, F. Chebab, V. Penka, G. Ertl, Surf. Sci. 152/153 (1985) 356
- 103) N.J. DiNardo, E.W. Plummer, Surf. Sci. 150 (1985) 89
- 104) K. Christmann, Surf. Sci. Rep., in Vorbereitung
- 105) B. Poelsema, S.T. de Zwart, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 578
- 106) J.L. Beeby, J. Phys. Chem. C4 (1971) L359
- 107) A.C. Levi, H. Suhl, Surf. Sci. 88 (1979) 221
- 108) I. Estermann, O. Stern, Z. Phys. 61 (1930) 95
- 109) D.R. O'Keefe, J.N. Smith, Jr., R.L. Palmer, H. Saltsburg, J. Chem. Phys. 52 (1970) 4447
- 110) D.R. O'Keefe, J.N. Smith, Jr., R.L. Palmer, H. Saltsburg, Surf. Sci. 20 (1970) 27
- 111) G. Boato, P. Cantini, R. Tatarek, J. Phys. F6 (1976) L237; in: Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces, Vol. 2 (1977) 1377
- 112) R.C. Weast, M.J. Astle, Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton (1980⁶⁰)
- 113) C.-F. Yu, C.S. Hogg, J.P. Cowin, K.B. Whaley, J.C. Light, S.J. Sibener, Israel J. Chem. 22 (1982) 305
- 114) C.-F. Yu, K.B. Whaley, C.S. Hogg, S.J. Sibener, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2210
- 115) H. Hoinkes, H. Nahr, H. Wilsch, Surf. Sci. 33 (1972) 516
- 116) D.O. Hayward, M.R. Walters, Proc. 2nd Internal. Conf. on Solid Surfaces, 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt.2, 1974, 587
- 117) V. Penka, Dissertation, Universität München, 1985
- 118) R.J. Behm, Dissertation, Universität München, 1980

- 119) G. Comsa, R. David, K.D. Rendulic, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 775
- 120) M. Balooch, M.C. Cardillo, D.R. Miller, R.E. Stickney, Surf. Sci. 46 (1974) 358
- 121) C.T. Rettner, H.E. Pfnür, D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2716
- 122) D.J. Auerbach, H.E. Pfnür, C.T. Rettner, J.E. Schlaegel, J. Lee, R.J. Madix, J. Chem. Phys. 81 (1984) 2515
- 123) M. Salmeron, R.J. Gale, G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 70 (1979) 2807
- 124) M. Knudsen, Ann. Phys. 48 (1915) 1113
- 125) W. Van Willigen, Phys. Lett. 28A (1968) 80
- 126) T.L. Bradley, A. E. Dabiri, R.E. Stickney, Surf. Sci. 29 (1972) 590
- 127) M. Balooch, R.E. Stickney, Surf. Sci. 44 (1974) 310
- 128) G. Comsa, R. David, B.-J. Schuhmacher, Surf. Sci. 95 (1980) L210
- 129) G. Comsa, R. David, Surf. Sci. 117 (1982) 77
- 130) T.H. Lin, G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 81 (1984) 704
- 131) H.P. Steinrück, A. Winkler, K.D. Rendulic, J. Phys. C 17 (1984) L311
- 132) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5862
- 133) T. Matsushima, Surf. Sci. 123 (1982) L663
- 134) T. Matsushima, J. Phys. Chem. 88 (1984) 202
- 135) T. Matsushima, T. Matsui, M. Hashimoto, J. Chem. Phys. 81 (1984) 5151
- 136) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, Surf. Sci. 107 (1981) 220
- 137) R.C. Cosser, S.R. Bare, S.M. Francis, D.A. King, Vacuum, 31 (1981) 503
- 138) D.R. Horton, R.I. Masel, Surf. Sci. 125 (1983) 699
- 139) H.P. Steinrück, A. Winkler, K.D. Rendulic, Surf. Sci. 152/153 (1985) 323

- 140) J.A. Hedvall, in: Handbuch der Katalyse, Vol. 6 (Hg. G.M. Schwab) Springer, Wien (1943) 578
- 141) J. Hedvall, E. Hedin, O. Persson, Z. Physik. Chem. B27 (1934) 196
- 142) B.C. Sales, M.B. Maple, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1636
- 143) B.C. Sales, A.L. Cabera, M.B. Maple, Solid State Commun. 30 (1979) 119
- 144) R.S. Mehta, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 970
- 145) B.C. Sales, J.E. Turner, M.B. Maple, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 586
- 146) G.H. Denisov, V.D. Yagodovskii, T.I. Makeichova, Zh. Fiz. Khim. 50 (1976) 2278
- 147) H.J. Zeiger, B. Wassermann, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Surf. Sci. 124 (1983) 583
- 148) M.R. Shanabarger, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1964
- 149) G. Ertl, J. Rüstig, Surf. Sci. 119 (1982) L314
- 150) T. Engel, G. Ertl, in: The Chemical Physics of Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol 4 (Hg. D.P. Woodruff, D.A. King) Elsevier, Amsterdam (1982) 195
- 151) A.M. Horgan, I. Dalins, J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 523
- 152) J.M. Horne, D.R. Miller, Surf. Sci. 66 (1977) 365
- 153) J.M. Horne, S.C. Yerkes, D.R. Miller, Surf. Sci. 93 (1980) 47
- 154) A. Liebsch, J. Harris, Surf. Sci. 130 (1983) L349
- 155) C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München (1983⁶)
- 156) F.O. Goodman, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1269
- 157) W. Allison, B. Feuerbacher, Phys. Rev. Lett. 45 (1981) 2040
- 158) R.M. Logan, R.E. Stickney, J. Chem. Phys. 44 (1966) 195
- 159) R.M. Logan in: Solid State Surface Science, Vol 3 (Hg. M. Green) Marcel Dekker, New York (1973)

- 160) G.E. Korzeniewski, E. Hood, H. Metiu, J. Chem. Phys. 80 (1984) 6274
- 161) J.E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28 (1932) 333
- 162) T. Lapujoulade, J. Perreau, Physica Scripta T4 (1983) 138
- 163) D.A. King, CRC Crit. Rev. Solid State and Mater Sci. 7 (1978) 167
- 164) M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.-J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M.C. Tsai, G. Ertl, J. Küppers, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 850
- 165) B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa, Surf. Sci. 152/153 (1985) 496
- 166) Ch. Wöll, Diplomarbeit, Göttingen, 1984
- 167) D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, Chemisorption, Butterworths, London (1964²)
- 168) L.H. Germer, A.U. MacRae, J. Chem. Phys. 37 (1962) 1328
- 169) P.W. Tamm, L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1150
- 170) K. Schönhammer, O. Gunnarson, Surf. Sci. 117 (1982) 53
- 171) K. Schönhammer, O. Gunnarson, Phys. Rev. B 22 (1980) 1629
- 172) J.K. Nørskov, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 420
- 173) J.K. Nørskov, B.I. Lundquist, Surf. Sci. 89 (1979) 251
- 174) B. Kasemo, E. Törnquist, J.K. Nørskov, B.I. Lundquist, Surf. Sci. 89 (1979) 554
- 175) B. Kasemo, L. Wallden, Surf. Sci. 53 (1975) 393
- 176) J. Lee, R.J. Madix, J.E. Schlaegel, D.J. Auerbach, Surf. Sci. 143 (1984) 626
- 177) G. Comsa, R. David, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 512
- 178) G.D. Kubiak, G.O. Sitz, R.N. Zare, J. Chem. Phys. 83 (1985) 2538
- 179) A. Gelb, M.J. Cardillo, Surf. Sci. 59 (1975) 128
- 180) J.K. Nørskov, A. Houmøller, P.K. Johansson, B.I. Lundquist, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 257
- 181) G.F. Tantardini, M. Simonetta, Surf. Sci. 105 (1981) 517

- 182) J.C. Polanyi, J.L. Schreiber, in: Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Vol. 6a (Hg. W. Jost) Academic Press (1974) Kap. 6
- 183) J.C. Tully, Adv. Chem. Phys. 42 (1980) 63
- 184) C.-Y. Lee, A.E. DePristo, zur Veröffentlichung eingereicht
- 185) J. Harris, S. Anderson, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1583
- 186) W.J. Moore, D.O. Hummel, Physikalische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin (1976²) 390
- 187) M.J. Cardillo, M. Balooch, R.E. Stickney, Surf. Sci. 50 (1975) 263
- 188) D.R. Horton, R.I. Masel, Surf. Sci. 116 (1982) 22
- 189) G. Doyen, Vacuum, 32 (1982) 91
- 190) J. Lapujoulade, K.S. Neil, J. Chim. Physique 70 (1973) 797
- 191) H. Suhl, in: The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis (Hg. E. Drauglis, R.I. Jaffee) Plenum, New York (1975) 427
- 192) M.P. Das, J. Mahanty, Chem. Phys. Lett. 67 (1979) 142
- 193) J.L. Morán-Lopez, L.M. Falicov, Phys. Rev. B26 (1982) 2560
- 194) H. Hopster, R. Raue, G. Güntherodt, E. Kisker, R. Clauberg, M. Campagna, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 829
- 195) S. Alvarado, M. Campagna, H. Hopster, Phys. Rev. Lett. 48(1982) 51
- 196) C. Rau, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 310
- 197) C. Rau, S. Eichner, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 939
- 198) M. Shiga, in: Physics of Transition Metals, IOP Conf. Proc. 55 (1981) 241
- 199) G. Brusdeylins, J.P. Toennies, Surf. Sci. 126 (1983) 647
- 200) J.P. Cowin, C.-F. Yu, S.J. Sibener, L. Wharton, J. Chem. Phys. 79 (1983) 3537
- 201) G. Boato, L. Mattera, in Vorbereitung

- 202) M. Asscher, W.L. Guthrie, T.-H. Lin, G.A. Somorjai,
J. Chem. Phys. 78 (1983) 6992
- 203) J.S. Hayden, G.D. Diebold, J. Chem. Phys. 77 (1982)
4767
- 204) H. Zacharias, M.M. Loy, P.A. Roland, Phys. Rev. Lett.
49 (1982) 1790
- 205) J. Häger, Y.R. Shen, H. Walther, Phys. Rev. A 31
(1985) 1962
- 206) D.A. Mantell, Y.-F. Maa, S.B. Ryali, G.L. Haller,
J.B. Fenn, J.Chem. Phys. 78 (1983) 6338
- 207) D.A. Mantell, S.B. Ryali, G.L. Haller, J.B. Fenn,
J. Chem. Phys. 78 (1983) 4250
- 208) R.E. Miller, J.B. Fenn, R.O. Watts, Chem. Phys. Lett.
102 (1983) 33
- 209) J.A. Barker, A.W. Kleyn, D.J. Auerbach, Chem. Phys.
Lett. 97 (1983) 9
- 210) R.J. Behm, C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Techn. A2
(1984) 1040
- 211) J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, K.C. Janda,
L. Wharton, D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. 43 (1979)
1175
- 212) W.L. Guthrie, T.-H. Lin, S.T. Ceyer, G.A. Somorjai,
J. Chem. Phys. 76 (1982) 6398
- 213) J.C. Polanyi, R.J. Wolf, J. Chem. Phys. 82 (1985)
1555
- 214) M. Asscher, W.L. Guthrie, T.-H. Lin, G.A. Somorjai,
Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 76
- 215) D.J. Auerbach, A.W. Kleyn, A.C. Luntz, J.E. Schlaegel,
in Vorbereitung
- 216) D.A. Mantell, S.B. Ryali, G.L. Haller, J.B. Fenn,
J. Chem. Phys. 78 (1983) 4250
- 217) J.W. Gadzuk, U. Landman, E.J. Kuster, C.L. Cleveland
R.N. Barnett, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 426
- 218) G. Ertl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982) 425
- 219) J.M. Bowman, J.L. Gossage, Chem. Phys. Lett. 96
(1983) 481

- 220) W. Brenig, H. Kasai, H. Müller, Surf. Sci. 161 (1985) 608
- 221) J.C. Tully, M. Cardillo, Science 223 (1984) 445
- 222) W. Brenig, Z. Phys. B-Condensed Matter 48 (1982) 127
- 223) U. Leuthäuser, Z. Phys. B-Condensed Matter 50 (1983) 65
- 224) L.D. Thomas, in: Rotational Energy Surfaces and Dynamical Calculations (Hg. D.G. Truhlar) Plenum, New York (1981)
- 225) D. Beck, in: Physics of Electronic and Atomic Collisions (Hg. S. Datz) North-Holland, Amsterdam, (1982)
- 226) R. Schinke, J.M. Bowman, in: Molecular Collision Dynamics (Hg. J.M. Bowman) Springer, Heidelberg, (1983)
- 227) R. Schinke, in: Electronic and Atomic Collisions, (Hg. J. Eichler, I.V. Hertel, N. Stolterfoht) North-Holland, Amsterdam (1983)
- 228) R. Schinke, J. Chem. Phys. 76 (1982) 2352
- 229) D.R. Kouri, R.B. Gerber, Isr. J. Chem. 22 (1982) 321
- 230) H. Voges, R. Schinke, Chem. Phys. Lett. 95 (1983) 221
- 231) H. Voges, R. Schinke, Chem. Phys. Lett. 100 (1983) 245
- 232) R. Schinke, R.B. Gerber, J. Chem. Phys. 82 (1985) 1567
- 233) J.M. Bowman, S.C. Park, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5441
- 234) J.E. Hurst, Jr., G.D. Kubiak, R.N. Zare, Chem. Phys. Lett. 93 (1982) 235
- 235) E. Zamir, R.D. Levine, Chem. Phys. Lett. 104 (1984) 143
- 236) S. Tanaka, S. Sugano, Surf. Sci. 136 (1984) 488
- 237) S. Tanaka, S. Sugano, Surf. Sci. 143 (1984) L371
- 238) A.W. Kleyn, A.C. Luntz, D.J. Auerbach, Surf. Sci. 117 (1982) 33
- 239) D. Brennan, D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, J. Phys. Chem. Solids 14 (1960) 117
- 240) M. Green, J.A. Kafalos, P.H. Robinson, in: Semiconductor Surface Physics (Hg. R.H. Kingston) University of Pennsylvania Press, Philadelphia (1957)
- 349

- 241) J. Segner, W. Vielhaber, G. Ertl, Israel Journal of Chemistry 22 (1982) 375
- 242) E. Kolodney, A. Amirav, J. Chem. Phys. 79 (1983) 4648
- 243) F. Budde, Diplomarbeit, Universität München, 1985
- 244) R.D. Levine, R.B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics, Oxford Univ. Press, London (1974)
- 245) H.H. Sawin, R.P. Merrill, J. Chem. Phys. 73 (1980) 996
- 246) C.A. Becker, J.P. Cowin, L. Wharton, D.J. Auerbach J. Chem. Phys. 67 (1977) 3394
- 247) G. Comsa, R. David, Surf. Sci. 117 (1982) 77
- 248) D. Mantell, S. Ryali, B.L. Halpern, G.L. Haller, J.B. Fenn, Chem. Phys. Lett. 81 (1981) 185
- 249) S.L. Bernasek, S.R. Leone, Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 401
- 250) A.E. Dabiri, T.J. Lee, R.E. Stickney, Surf. Sci. 26 (1977) 522
- 251) G.D. Kubiak, G.O. Sitz, R.N. Zare, J. Chem. Phys. 81 (1984) 6397
- 252) H. Zacharias, R. David, Chem. Phys. Lett. 115 (1985) 205
- 253) M. Kori, B.L. Halpern, Chem. Phys. Lett. 98 (1983) 32
- 254) R.P. Thorman, S.L. Bernasek, J. Chem. Phys. 74 (1981) 6498
- 255) M. Ascher, W.L. Guthrie, T.-H. Lin, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. 88 (1984) 3233
- 256) L.D. Talley, W.A. Sanders, D.J. Bogan, M.C. Lin, J. Chem. Phys. 75 (1981) 3107
- 257) J.A. Barnes, J.C. Polanyi, W. Reiland, D.F. Thomas, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3824
- 258) S.R. Leone, in: Advances in Chemical Physics (Hg. K.P. Lawley) Wiley & Sons, New York, 50 (1982) 255
- 259) J. Pfab, J. Häger, W. Krieger, J. Chem. Phys. 78 (1983) 266
- 260) W. Krieger, J. Häger, J. Pfab, Chem. Phys. Lett. 85 (1982) 69

LEBENS LAUF

7. 10. 1955 geboren in Duisburg als Sohn des
Kaufmännischen Direktors Hans Vielhaber
und seiner Ehefrau Gisela Vielhaber,
geborene Kortekurt
- 1962 - 1966 Besuch der Josef-Dosch-Volksschule
in Gauting b. München
- 1966 - 1975 Besuch des Humanistischen Karlsgymnasium
in München-Pasing
- Mai 1975 Abitur
- November 1975 Immatrikulation an der Ludwigs-Maximilians-
Universität München
- Mai 1978 Diplomvorprüfung
- Juli 1979 Heirat mit Brigitte Vielhaber, geborene Henz
- November 1980 Mündliche Diplom-Hauptprüfung
- Dezember 1980- Diplomarbeit am Institut für Physikalische
November 1981 Chemie bei Prof. Dr. G. Ertl
- Dezember 1981 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation
unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl am
selben Institut

